

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 28 · HEFT 7 · APRIL 1937

Über die Absorptionsspektren der Praseodymsalze und ihre Zeemaneffekte

Von Alfred Merz

(Mit 6 Figuren)

I. Einleitung

Die Linienspektren, die die Ionen der Seltenen Erden in ihren festen Verbindungen in Absorption zeigen, sind wegen ihrer großen Schärfe, die besonders bei tiefen Temperaturen teilweise die Schärfe von Gaslinien erreicht, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen^{1, 2)}. Die Möglichkeit solcher linienhafter Absorptionsspektren ist offenbar an das Vorhandensein unvollständiger Elektronenschalen im Atom (bei den Seltenen Erden 4f) gebunden, die gegen Störungen von außen durch stabile Elektronenkonfigurationen geschützt sind (5s, 5p). Scharfe Linien treten nur dann auf, wenn die absorbierenden Elektronen die 4f-Schale nicht verlassen³⁾. Will man nun Gesetzmäßigkeiten in diesen Spektren aufsuchen, so scheint es am aussichtsreichsten, solche Elemente zu untersuchen, bei denen die 4f-Schale den einfachsten Aufbau hat, d. h. nur wenige Elektronen enthält. Nur ein 4f-Elektron enthält das Cer, doch gibt es für dieses eine Elektron nur einen Dublett-Term 2F in der 4f-Schale⁴⁾. Alle anderen Terme führen das Elektron aus dieser Schale heraus, und die Energiedifferenz der Dublett-komponenten selbst ist so klein, daß der Übergang ins ferne Ultrarot fallen würde. Der Übergang von 4f nach 5d (oder 6s) gibt Anlaß zu den im Ultravioletten gelegenen diffusen Banden des Ce^{+++} -Ions⁵⁾. Das nächst einfache System, mit zwei Elektronen in der 4f-Schale, ist das Praseodym, dessen sichtbares Spektrum in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht wird.

Es wurden Salze aus verschiedenen Kristallsystemen untersucht und die auftretenden transversalen Zeemaneffekte gemessen, wobei immer die möglichen Orientierungen des Kristalls zum Magnetfeld und zum Lichtstrahl berücksichtigt wurden. Auf das reguläre Kristallsystem mußte leider verzichtet werden, da keine kubischen Salze oder Mineralien des Praseodyms bekannt sind. Auch Versuche, Praseodym in genügender Konzentration in kubische Salze einzulagern, verliefen erfolglos.

II. Experimentelles

1. Herstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial standen 100 g Praseodymammoniumnitrat zur Verfügung, die Herrn Prof. Joos von der Firma Carl Zeiss,

1) H. du Bois u. G. J. Elias, Ann. d. Phys. 27. S. 233. 1908; 35. S. 617. 1911.

2) J. Becquerel, Gedenkboek H. Kamerlingh Onnes S. 268. 1922.

3) S. Freed, Phys. Rev. 38. S. 2122. 1931.

4) F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1927.

Jena freundlicherweise überlassen wurden. Die Reinheit der Substanz war derart, daß nur die stärksten Neodymlinien bei den benutzten Präparaten mit gerade noch meßbarer Intensität erschienen. Aus diesem Material wurden nun folgende Praseodymsalze hergestellt:

Hexagonales und trigonales Kristallsystem:

Praseodymmagnesiumnitrat . . . $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$,

Praseodymethylsulfat . . . $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,

Praseodymbromat . . . $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Tetragonales Kristallsystem:

Praseodymmolybdat . . . $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Rhombisches Kristallsystem:

Praseodym-p-dibrombenzolsulfonat $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Monoklines Kristallsystem:

Praseodymsulfat . . . $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Darstellung der Salze wurde im wesentlichen nach den Vorschriften in Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. VI, 2, 7. Aufl., 1932, verfahren. Die wasserlöslichen Salze wurden wiederholt umkristallisiert, bis die nötige Anzahl brauchbarer Kristalle vorhanden war.

Praseodymmagnesiumnitrat, $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$

Aus der Praseodymmagnesiumnitratlösung wurde durch Ammoniak das Hydroxyd gefällt und dieses dann, nachdem es filtriert und gewaschen war, in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wurde mit der ungefähr stöchiometrisch entsprechenden Menge Magnesiumnitrat versetzt und zur Kristallisation stehen gelassen. Es schieden sich bald sehr schöne große Kristalle in Tafeln senkrecht zur optischen Achse ab. Das trigonal-skalenoeidisch kristallisierende Salz ist von allen verwendeten Kristallen am hellsten gefärbt und mußte deshalb in der größten Schichtdicke (etwa 1,5 mm) angewandt werden.

Praseodymethylsulfat, $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$

Eine Lösung von Praseodymsulfat (Herstellung vgl. unten) wurde mit einem geringen Überschuß von Bariumethylsulfatlösung versetzt, filtriert und zur Kristallisation gebracht. Das Bariumethylsulfat wurde durch Veresterung von absolutem Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure und Aufschlännen mit Bariumcarbonat (für Analyse, Merck) gewonnen. Es waren leicht schöne tafelförmige Kristalle zu erhalten. Die Kristallklasse ist hexagonal-bipyramidal.

Praseodymbromat, $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$

Auf dem Wasserbade wurde mit Wasser bedecktes Bariumbromat (reinst, Riedel-de Haën) erhitzt und unter Umrühren Praseodymsulfatlösung hinzugefügt. Es wurde etwas eingedampft und von dem auskristallisierten Bariumbromat abfiltriert. Bei wiederholtem Umkristallisieren wurden brauchbare lange hexagonale Prismen erhalten.

Praseodymmolybdat (wasserfrei), $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$

Aus einer Natriummolybdatlösung (Natriummolybdat, krist. pro analysi, Merck) wurde durch Praseodymchlorid (aus in Salzsäure gelöstem Praseodym-

hydroxyd) Praseodymmolybdathydrat ausgefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde gegläht und dann mit ungefähr der dreifachen Menge NaCl 3 Std. auf 1100° C erhitzt. Die Schmelze wurde im Verlauf von etwa 5 Std. langsam bis zum Erstarren abgekühlt. In der erkalteten Masse fanden sich viele mikroskopische Kriställchen (tetragonale Pyramiden) und außerdem die schon von Zambonini¹⁾ erwähnten gelbbraunen Blättchen, die nach Möglichkeit von den Kriställchen getrennt und ebenfalls untersucht wurden.

Praseodym-p-dibrombenzolsulfonat, $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$

Wie oben hergestelltes Hydroxyd wurde in einer konzentrierten heißen Lösung von Dibrombenzolsulfosäure (Merck) gelöst. Die Kristallisation geschah bei ungefähr 37° C auf dem Wasserbade. Durch wiederholtes Umkristallisieren ließ sich eine Anzahl Kristalle (rhombische Prismen) von genügender Größe und Klarheit gewinnen.

Praseodymsulfat, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$

Das durch Ammoniak aus Praseodymamoniumnitratlösung gefällte Hydroxyd wurde in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und die saure Lösung bei Zimmertemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Es wurde wiederholt umkristallisiert. $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin-prismatisch.

Die Kristalle wurden bis zur gewünschten Dicke abgeschliffen (je nach Stärke der Absorption 0,3—1,5 mm), poliert und die optische Orientierung mit dem Polarisationsmikroskop überprüft. Zur Aufnahme wurden die Kristalle in Lamellen von 1—1,5 mm Breite und 2—5 mm Länge geschnitten und je zwei übereinander in schmale Schleifen aus dünnem Messingblech eingekittet. An diesen Schleifen waren Haken aus 1 mm starkem Kupferdraht angelötet, die es gestatteten, die Präparate leicht in die weiter unten besprochenen Dewargefäße einzuführen.

2. Versuchsanordnung

a) Gitter

Als Spektrograph diente ein Woodsches Konkavgitter von 3 m Radius in Runge-Paschenscher Aufstellung. Die Gitterkonstante war 0,0016933 mm und die Gesamtstrichzahl 75000. Die Dispersion war in der 1. Ordnung ungefähr 5,5 ÅE/mm und in der 2. Ordnung ungefähr 2,8 ÅE/mm. Die Geister des Gitters waren sehr schwach und konnten das Absorptionsspektrum nicht stören.

b) Optische Anordnung

Die Lichtquelle, der Krater einer mit etwa 5 Amp. brennenden selbstregulierenden Bogenlampe, wurde in ungefähr natürlicher Größe in das Präparat abgebildet und dieses wieder etwas vergrößert auf den Spalt des Spektrographen entworfen. Zwischen Spalt und Linse konnte ein großer Nikol gebracht werden, mit

1) F. Zambonini, Bull. Soc. Min. France 38. S. 206. 1915.

Hilfe dessen die einzelnen Schwingungsrichtungen im Kristall getrennt wurden. Vor und hinter dem Kristallpräparat waren zur Vermeidung von Streulicht zwei Blenden angeordnet.

c) Flüssiger Wasserstoff

Die Kristallpräparate wurden zur Erzielung der notwendigen großen Linienschärfe mit flüssigem Wasserstoff gekühlt. Zu diesem Zweck befanden sie sich während der Messung in zwei hierfür hergestellten ineinander geschachtelten Dewargefäßen, von denen das innere flüssigen Wasserstoff enthielt, während das äußere mit flüssiger Luft gefüllt war. Die beiden Gefäße liefen nach unten in dünne Fortsätze aus (äußerer Durchmesser am äußeren Gefäß 7 mm, lichte Weite des inneren Fortsatzes 2 mm). In diesem schmalen Fortsatz wurden nun die Kristallpräparate in den Strahlengang zwischen die Pole eines großen Elektromagneten gebracht. Da die benutzte Anordnung der Präparate keine Veränderung der Kristalle im Gefäß von außen her gestattete, erfolgte die Justierung durch Drehen und Verschieben des gesamten Meßgefäßes. Der flüssige Wasserstoff wurde in einem etwa 1 Liter fassenden Dewargefäß an den Arbeitsplatz gebracht. Dieses Vorratsgefäß war mit einer Messinghaube mit Gummidichtung verschlossen. Durch ein doppelwandiges Neusilberrohr, dessen Wandungszwischenraum evakuiert werden konnte, wurde der flüssige Wasserstoff in das oben beschriebene Meßgefäß übergehebert. Dieses war durch das Neusilberrohr immer mit dem Vorratsgefäß verbunden und sonst nur durch einen Wollpfropfen verschlossen, was durchaus genügte, um den Wasserstoff im Gefäß vor Verunreinigung durch atmosphärische Luft zu schützen.

d) Magnet

Der Magnet war ein großer wassergekühlter Halbringmagnet nach du Bois von Hartmann & Braun. Bei 7,5 mm Polabstand — äußere Weite des dazwischen befindlichen Meßgefäßes 7 mm — konnte mit 15 Amp. Erregerstrom eine Feldstärke von 23500 Gauss erreicht werden. Gemessen und überprüft wurde das Feld mit dem Zeemaneffekt der Absorptionslinie 5221 ÅE am Xenotim, deren Aufspaltung im Magnetfeld von J. Becquerel als das 8,53 fache der normalen Lorentzaufspaltung gemessen worden ist ¹⁾.

1) J. Becquerel, H. Kammerlingh Onnes u. W. J. de Haas, Comm. Leiden No. 177, 1925.

3. Die Aufnahme und ihre Auswertung

Die Aufnahmen wurden gleichzeitig in der 1. und 2. Ordnung des Gitters gemacht. Als Aufnahmematerial diente im blauen Gebiete die „Platte für Sternaufnahmen“ der Agfa und im Gelb „Agfa-Isopan-ISS“. Beide Platten wurden trotz ihres relativ groben Kornes wegen ihrer großen, und für diesen Fall gut aufeinander abgestimmten Empfindlichkeit gewählt. Die Belichtungszeiten betrugen je nach Größe und Klarheit des Kristallpräparates 10 Min. bis 2 Std. Die Absorptionsspektren wurden im Vergleich mit dem Spektrum eines Eisenbogens ausgemessen. Das Ausmessen der Wellenlängen der Absorptionslinien geschah mit einem Zeisschen Komparator, und zwar wurde jedes Spektrum von mehreren Platten und zu verschiedenen Zeitpunkten vermessen. Zum Ausmessen der Aufspaltungen und Verschiebungen der Absorptionslinien im Magnetfeld wurden die betreffenden Platten mit einem Registrierphotometer nach Koch-Goos¹⁾ 6 oder 40mal vergrößert auf Reproduktionsplatten photometriert.

4. Intensitätsmessungen

Zum quantitativen Messen von Intensitätsverhältnissen, bzw. zur Aufnahme des Verlaufes des Absorptionskoeffizienten wurden auf die Platten Intensitätsmarken mit dem Hansenschen Stufenblendenkondensor der Firma Carl Zeiss aufgedruckt²⁾. Als Lichtquelle diente eine kleine Glühlampe, aus deren Kontinuum durch geeignet kombinierte Lifafilter der Spektralbereich in einer Breite von 300—500 ÅE ausgefiltert wurde, der den jeweiligen AufnahmeWellenlängen entsprach. Auf diese Weise konnte auf die Aufstellung eines Spektrographen für diese Zwecke verzichtet werden.

5. Orientierung der Kristalle

Doppelbrechende Kristalle zeigen im allgemeinen bei verschiedener Orientierung des Kristalles und für verschieden polarisiertes Licht unterschiedliche Absorptionsspektren. Auch der Einfluß des Magnetfeldes auf die Absorptionsspektren hängt in charakteristischer Weise von der Orientierung des Kristalls zum Feld ab^{3), 4)}. Diesem Umstand wurde Rechnung getragen, indem die Kristalle in jeder möglichen Weise zum Magnetfeld und zum Lichtstrahl orientiert

1) F. Goos u. P. P. Koch, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 855. 1927.

2) G. Hansen, Ztschr. f. Phys. **29**. S. 356. 1924.

3) H. du Bois u. G. J. Elias, a. a. O.

4) J. Becquerel, a. a. O.

wurden, wobei dann jedesmal Aufnahmen sowohl im parallel wie im senkrecht zum Feld schwingenden Licht gemacht wurden. Einachsige Kristalle zeigen zwei Absorptionsspektren: das ordentliche, bei dem der elektrische Vektor des absorbierten Lichtes senkrecht zur optischen Achse schwingt und das außerordentliche mit der Schwingungsrichtung parallel zur Achse. Das Verhalten beider Spektren im Magnetfeld wurde untersucht — soweit es bei transversaler Beobachtung möglich ist — wenn die optische Achse parallel zum Feld, parallel dem Lichtstrahl und senkrecht zu der von Feld und Strahl definierten Ebene stand. Bei zweiachsigen Kristallen wurden drei verschiedene Spektren beobachtet, und zwar 1. mit dem Schwingungsvektor parallel der spitzen Bisektrix, 2. parallel zur optischen Normalen und 3. parallel der stumpfen Bisektrix. Das von diesen drei Richtungen gebildete Achsenkreuz wurde auf alle sechs möglichen Arten mit dem Achsenkreuz aus Feldrichtung, Strahlrichtung und Vertikaler zur Deckung gebracht. Die Aufnahmen erfolgten wie im einachsigen Fall jedesmal sowohl im parallel wie im senkrecht zum Feld polarisierten Licht.

III. Ergebnisse

1. Allgemeiner Charakter der Liniengruppen

Das sichtbare Absorptionsspektrum des Pr^{+++} -Ions besteht aus fünf Liniengruppen, die sich im Absorptionsspektrum der Lösung



Fig. 1. Die blauen Liniengruppen des ordentlichen Spektrums von $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ bei 20°K . Oben ohne Feld; unten in einem Feld von 23500 Gauss, wenn die optische Achse parallel den Kraftlinien verläuft. (Etwas vergrößerte Aufnahme der 2. Ordnung. Dispersion etwa $1,9 \text{ Å/mm}$)

von Praseodymsalzen als breite Banden zeigen. Sie liegen ungefähr bei 4440, 4670, 4830, 5920 und 5980 ÅE. Diese Banden lösen sich bei tiefen Temperaturen in scharfe Linien und breitere Bänder auf. Fig. 1 zeigt als Beispiel die blauen Gruppen des ordentlichen Spektrums des Praseodymethylsulfates bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs mit ihren Zeemaneffekten. Zwischen den starken Linien sind noch in großer Zahl ganz schwache Absorptions-

linien erkennbar, die für die Messung zu schwach sind. Ihre Deutung bereitet ebenfalls große Schwierigkeiten.

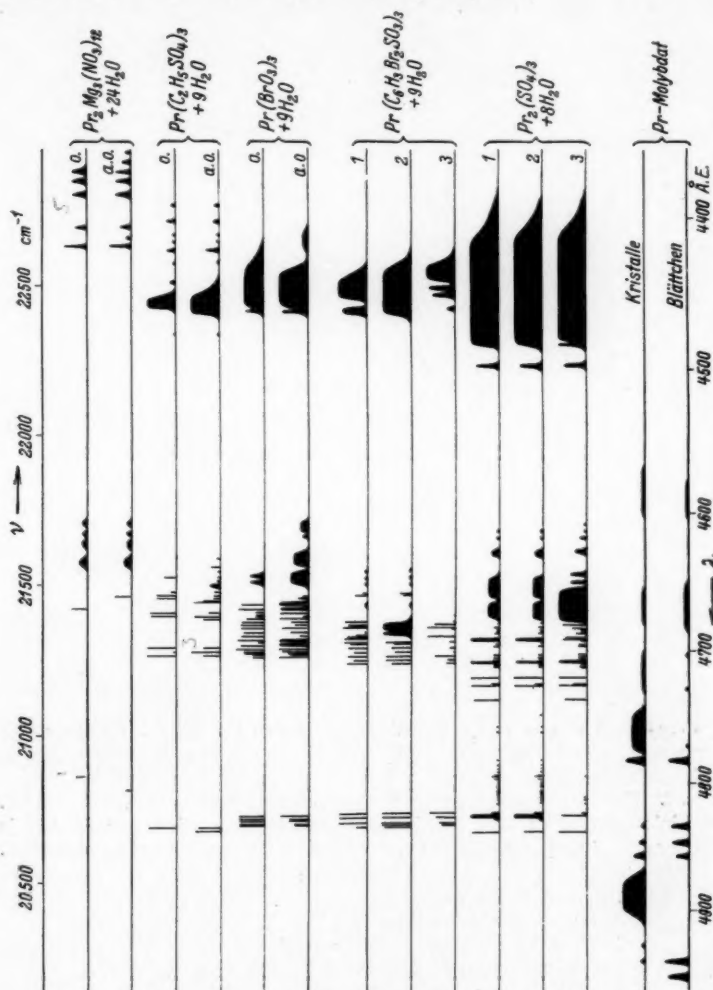


Fig. 2a (Erläuterung vgl. nächste Seite)

Die gemessenen Wellenlängen und Frequenzen aller untersuchten Spektren bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sind in Abhängigkeit von Kristallorientierung und Schwingungsrichtung in Fig. 2a und b aufgetragen und die gemessenen Werte

mit geschätzten Intensitäten in Tab. 1 angegeben. Die Meßgenauigkeit ist je nach Intensität und Schärfe der Linien verschieden. Bei den Werten in Tab. 1 ist die letzte angegebene Stelle unsicher.

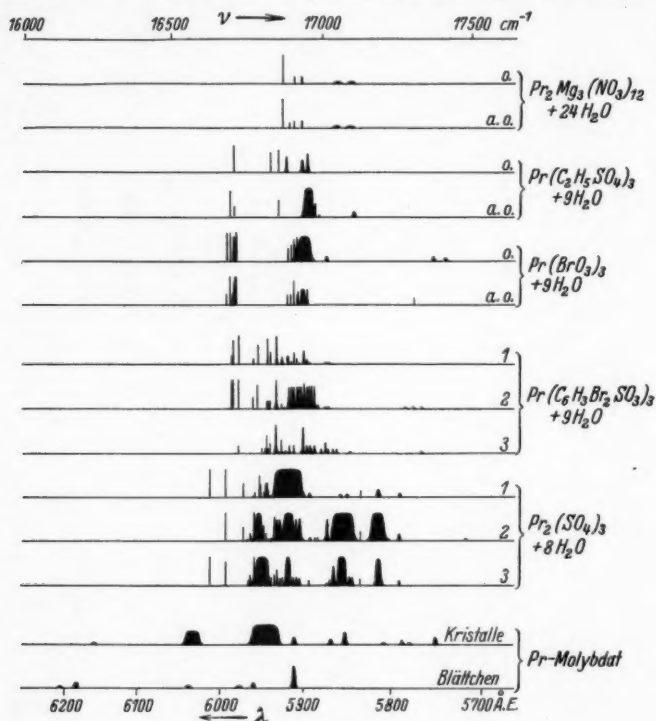


Fig. 2b

Fig. 2. Darstellung der gemessenen Spektren in der Skala der Wellenzahlen. a) Liniengruppen im Blau; b) Liniengruppen im Gelb. Die Länge einer Linie ist der geschätzten Intensität der entsprechenden Absorptionslinie proportional.

Es bedeuten:

- o. = ordentliches Spektrum,
- a. o. = außerordentliches Spektrum,
- 1 = Schwingung parallel spitzer Bisektrix,
- 2 = Schwingung parallel der optischen Normalen,
- 3 = Schwingung parallel stumpfer Bisektrix.

Von Freymann und Takvorian¹⁾ wurde im Absorptionsspektrum einer Praseodymchloridlösung bei 10182 Å eine intensive Bande

1) R. Freymann u. S. Takvorian, Compt. rend. 194. S. 963. 1932.

Tabelle 1

Es bedeuten : o. = ordentliches Spektrum; a. o. = außerordentliches Spektrum;
 1. = Schwingung parallel der spitzen Bisektrix; 2. = Schwingung parallel der optischen Normalen; 3. = Schwingung parallel der stumpfen Bisektrix;
 d = diffus; s = scharf

$\text{Pr}_2\text{Mg}_5(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$			$\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$		
$\lambda_{(\text{ÅE})}$	Intensität u. Charakter der Linien		$\lambda_{(\text{ÅE})}$	Intensität u. Charakter der Linien	
	o.	a. o.		o.	a. o.
4357	0	d 2	4391	d 1	d 1
4364	0	d 3	4401,2	d 3	d 2
4370	d 5	d 5	4410	d 1	d 1
4376	d 5	d 5	4414,7	d 1	d 1
4384	d 5	d 5	4420,1	d 3	d 5
4405	d 4	d 4	4429	d 1	d 1
4412	0	d 2	4441	d 2	0
4417,6	d 8	d 8	4450	d 10	—
4608,1 ¹⁾	d 2	d 2	—4459		
—4603,5			4446	—	d 10
4615,1	d 2	d 2	—4463		
—4611,1			4476	d 1	d 1
4623,9	d 2	d 2	4630,6	0	d 2
—4616,1			4636,4	0	d 3
4637,3	d 3	d 3	4640	0	d 1
—4629,9			4644,2	d 4	d 1
4658,17	0	s 6	4646,9	0	d 1
4666,83	s 6	0	4648,4	0	d 4
4795,77	s 3	0	—4651,7		
4804,44	0	s 2	4655,0	d 2	d 2
5853	d 1	d 1	4657,63	s 7	s 2
—5843			4659,47	s 7	s 2
5867	d 1	d 1	4661,35	0	s 6
—5860			4662,17	0	s 9
5903,5	d 3	d 3	4670,23	s 9	s 4
5908,7	d 3	d 3	4672,35	s 9	0
5917,7	0	d 2	4672,84	0	s 10
5925,40	s 10	s 10	4674,95	0	s 6
			4695,86	s 10	s 6
			4698,95	s 2	s 10
			4701,60	s 10	s 6
			4832,79	s 10	s 8
			4835,64	s 1	s 9
			5877	0	d 2
			5883	0	d 1
			5887,4	0	d 5
			5890	0	d 10
			—5901		
			5896,9	d 7	0
			5903	d 5	0
			5921,6	d 6	0
			5930,40	s 8	s 6
			5939,87	s 7	0
			5983,23	s 9	s 4
			5987,64	0	s 9
			10176	d 10	—

1) Bei breiteren Banden sind die Grenzen angegeben, z. B. 4608,1—4603,5.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Pr(BrO ₃) ₃ + 9H ₂ O			Pr(C ₆ H ₅ Br ₃ SO ₃) ₃ + 9H ₂ O			
$\lambda_{(\text{\AA})E}$	Intensität u. Charakter der Linien		$\lambda_{(\text{\AA})E}$	Intensität u. Charakter der Linien		
	o.	a. o.		1.	2.	3.
4408	0	d 2	4426	0	d 10	0
—4421			—4464			
4425	d 7	—	4426	—	—	d 10
—4459			—4441			
4431	—	d 10	4435	d 10	—	—
—4459			—4453			
4462	d 8	d 8	4444	—	—	d 9
4603	0	d 3	—4446,5			
—4612			4448,4	—	—	d 8
4620	0	d 2	—4451,2			
4626	0	d 5	4459	—	—	d 3
—4636			4458,7	d 8	—	—
4639	0	d 6	—4463,8			
—4650			4640,3	d 1	d 1	0
4643	d 5	0	4645,9	d 1	d 1	0
4648	d 5	0	4649,7	d 1	d 1	0
4657,2	0	d 2	4656,60	d 2	s 4	0
4659,7	0	d 4	4657,76	s 4	s 2	0
4664,0	s 8	—	4665,2	d 1	d 1	0
4662,5	—	s 10	4676,63	s 8	s 8	d 1
—4665,0			4677	—	d 10	—
4666,4	—	s 10	—4684			
—4668,2			4677,78	s 7	—	d 1
4667,2	s 9	—	4679,6	0	0	d 1
4669,7	d 3	0	4680,46	s 7	0	0
4670,6	0	s 10	4680,76	d 9	0	—
4671,7	s 3	0	—4681,7			
4672,9	s 3	s 2	4681,40	—	0	d 10
4674,5	s 6	s 10	4682,3	0	0	d 1
4676,79	s 8	s 6	4685	—	d 10	—
4679,14	s 8	s 5	—4690			
4681,3	s 8	s 9	4685,4	d 1	—	0
4684,63	s 7	s 6	4686,9	d 4	—	0
4686	s 2	0	4688,1	d 7	—	d 10
4687,25	s 8	s 3	4689,40	s 8	0	0
4690,6	s 9	—	4692,21	d 8	d 9	s 2
4689,5	—	s 10	4692,95	s 6	s 6	0
—4691,6			4696,46	s 7	s 7	s 2
4692	s 2	0	4699,37	s 5	s 6	d 1
4694,0	s 8	—	4702,57	s 7	s 9	s 7
4692,5	—	d 10	4706,46	s 5	s 9	d 3
—4694,9			4707,79	s 7	s 7	s 3
4696,65	s 10	s 10	4821,91	s 10	s 10	s 9
4698,60	s 7	s 9	4825,42	s 10	s 10	s 7
4700,1	s 7	s 7	4829,49	s 10	s 10	s 6
4701,06	s 4	s 6	4830,95	0	s 10	s 5
4702,91	s 4	s 10	4832,79	s 4	s 9	0
4823,91	s 9	s 10				
4826,2	s 9	s 7	5766,1	0	d 1	d 1
4827,43	s 9	s 7	5775,7	0	d 1	0
4830,06	s 9	s 5	5784,4	0	d 1	0
4830,99	s 9	s 5	5846,3	0	0	d 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Pr(BrO ₃) ₃ + 9H ₂ O				Pr(C ₆ H ₅ BrSO ₃) ₃ + 9H ₂ O			
λ _(ÅE)	Intensität u. Charakter der Linien			λ _(ÅE)	Intensität u. Charakter der Linien		
	o.	a. o.			1.	2.	3.
5741	d 1	0		5861,7	0	0	d 2
5754	d 2	0		5865,4	0	0	d 2
5775,5	0	s 3		5871,4	d 1	d 1	d 2
5874	d 2	0		5874,9	d 1	d 1	d 4
5892	d 9	—		5878,9	0	0	d 2
—5908	—	—		5883,0	0	d 2	0
5895	—	d 6		5887,5	0	d 8	d 3
—5898	—	—		5891,0	0	d 8	—
5899	—	d 6		5890,4	0	—	d 3
—5905	—	—		—5893,7	—	—	—
5907	—	d 5		5893,6	d 1	d 8	0
5909,0	d 9	d 4		5896,3	d 2	d 8	d 3
5911,4	d 6	0		5899,1	d 5	—	d 9
5912,4	d 8	d 9		—5901,2	—	—	—
5915,6	d 6	d 4		5899,6	—	d 9	—
5919,70	d 5	d 4		5903,1	0	d 8	0
5980,62	s 10	s 10		5905,9	d 1	d 8	0
5981,75	s 10	s 10		5908,0	d 2	d 8	0
5982,55	s 8	s 8		5911,2	d 4	d 8	d 3
5984,09	s 9	s 4		5914,5	d 1	d 8	0
5987,28	s 10	s 10		5917,4	d 3	d 8	d 3
5991,46	s 10	s 4		5919,5	d 3	0	d 1
				5921,9	d 1	d 1	d 1
				5925,8	d 3	d 2	d 4
				5931,7	d 10	d 10	d 10
				—5933,1	—	—	—
				5939,0	d 4	d 3	d 4
				5941,1	0	d 3	d 2
				5942,60	s 9	s 3	s 7
				5943,9	0	0	d 2
				5949,1	0	0	d 2
				5953,99	s 7	s 8	0
				5959,40	d 2	s 4	0
				5976,53	s 10	s 10	s 3
				5982,82	s 8	s 10	0
				5985,00	s 3	s 10	0

Pr ₂ (SO ₄) ₃ + 8H ₂ O				Pr ₂ (SO ₄) ₃ + 8H ₂ O			
λ _(ÅE)	1.	2.	3.	λ _(ÅE)	1.	2.	3.
4369,3	0	d 1	d 1	4544	d 1	d 1	d 1
4400	d 10	d 10	—	4558	d 1	d 1	d 1
—4485	—	—	—	4607	0	0	d 1
4400	—	—	d 10	4612	d 1	d 1	d 1
—4481	—	—	—	4617	d 1	d 1	d 3
4483	—	—	d 10	4625	—	—	d 4
4494	0	0	d 1	—4628	—	—	—
4497,4	d 8	d 8	d 8	4625	d 3	d 3	—
				—4630	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$				$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$			
$\lambda_{(\text{ÅE})}$	1.	2.	3.	$\lambda_{(\text{ÅE})}$	1.	2.	3.
4643	0	0	d 6	4806,5	d 1	d 1	0
4644	d 4	d 4	—	4808	d 1	d 1	0
—4661	—	—	d 6	4810,2	d 1	d 1	d 1
4649	—	—	d 6	4812,5	d 1	d 1	d 1
4663	d 4	d 4	—	4815,3	d 1	d 1	d 1
—4676	—	—	d 10	4822,31	s 3	s 3	0
4653	—	—	d 10	4823,0	s 10	s 10	—
—4678	—	—	—	—4825,8	—	—	—
4677	d 1	d 1	—	4822,7	—	—	d 2
4678,7	d 1	d 1	0	4824,64	—	—	s 9
4679,6	d 2	d 2	0	4826,55	s 2	s 2	0
4680,4	0	0	d 9	4828,00	s 1	s 1	0
4682,0	d 2	d 2	0	4836,93	s 10	s 7	s 10
4682,5	0	0	d 3	5717	0	d 1	0
4683,7	d 1	d 1	d 2	5790,48	d 2	d 3	d 2
4685,2	d 1	d 1	d 2	5813	d 3	—	—
4686,5	d 2	d 2	d 4	—5816	—	—	—
4689,5	d 10	d 10	—	5808	—	d 10	—
—4691,9	—	—	d 8	—5823	—	—	d 9
4689,8	—	—	d 9	5811	—	—	d 9
4691,02	—	—	d 9	—5817	—	—	d 9
4693,9	d 1	d 1	0	5834,14	s 3	d 4	s 3
4692,2	0	0	d 2	5842	—	d 10	—
4694,9	0	0	d 3	—5867	—	—	—
4695,8	d 2	d 2	d 3	5844	0	—	d 3
4702,10	s 2	s 2	d 3	5847	0	—	d 3
4704,01	s 2	s 2	s 3	5850	—	—	d 10
4705,52	s 2	s 2	s 3	—5860	—	—	—
4706,3	s 10	s 10	s 10	5850	d 1	—	—
—4708,3	—	—	—	5857	d 1	—	—
4708,85	s 2	s 2	s 3	5864,3	0	—	d 7
4709,64	d 2	d 2	d 2	5869,2	0	0	d 2
4711,00	d 2	d 2	s 3	5871,9	0	d 8	—
4711,89	0	0	s 2	—5873,9	—	—	—
4718,9	s 10	s 10	s 10	5872,9	0	—	d 1
4723,92	s 3	s 3	s 5	5883,2	0	d 1	0
4724,96	s 10	s 10	s 10	5886,6	0	d 1	0
4735,73	s 9	0	s 8	5892,3	d 2	d 1	d 2
4747	0	d 1	0	5901,5	d 10	—	—
4756	d 1	d 1	0	—5935	—	—	—
4760	d 1	d 1	0	5904,5	—	d 8	d 3
4781	d 1	d 1	0	5908,3	—	d 8	d 3
4785	d 1	d 1	0	5911	—	d 10	—
4788	d 1	d 1	0	—5924	—	—	—
4790	d 1	d 1	0	5911,5	—	—	d 3
4792,9	d 2	d 2	0	5913,9	—	—	d 10
4793,8	d 3	d 3	d 1	—5920,3	—	—	—
4795,6	d 2	d 2	0	5924,0	—	—	d 3
4797,4	d 1	d 1	0	5927,8	—	d 8	d 3
4799,4	d 1	d 1	0	5930,2	—	d 8	d 6
4801,0	d 1	d 1	0	5933,4	—	d 9	d 4
4802,4	d 1	d 1	0	5937,9	d 1	d 1	d 3
4805	d 1	d 1	0	5940,5	d 3	d 1	0

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$				$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$			
$\lambda_{(\text{\AA E})}$	1.	2.	3.	$\lambda_{(\text{\AA E})}$	1.	2.	3.
5940,6	—	—	d 10	5955,7	d 2	—	—
—5956,0				5957,6	d 1	d 10	d 10
5941,9	d 5	0	—	5960,3	0	d 1	d 2
5942,8	d 5	d 3	—	5961,6	0	d 3	d 4
5944,7	d 5	d 1	—	5963,2	0	d 1	d 1
5946,5	d 2	d 6	0	5964,7	0	d 1	d 1
5948,9	—	d 10	—	5970,2	d 5	d 5	0
—5956,2				5991,25	s 10	s 10	s 8
5949,9	d 5	—	—	6010,21	s 10	0	s 10
5951,5	d 8	—	—				

$\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Kristalle)		$\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Kristalle)	
$\lambda_{(\text{\AA E})}$		$\lambda_{(\text{\AA E})}$	
4567	d 1	5749,6	d 3
—4601		5779,2	d 1
4653	d 1	5787,6	d 2
—4680		5808,0	d 1
4700	d 1	5852	d 4
—4731		5868,1	d 2
4745	d 5	5909,6	d 3
—4775		5928	d 7
4781,3	d 7	—5961	
4832,8	d 1	6022	d 5
4845,5	d 2	—6046	
4855,7	d 4	6151,7	d 1
4872	d 8		
—4904			
4928,5	d 1		
4941,6	d 2		

Pr-Molybdat (Blättchen)		Pr-Molybdat (Blättchen)	
$\lambda_{(\text{\AA E})}$		$\lambda_{(\text{\AA E})}$	
4578	d 1	4855,7	d 4
—4601		4941,6	d 8
4650	d 1	4954,3	d 7
—4684		5909,6	d 8
4703	d 1	5957,3	d 2
4728	d 1	5975	d 1
4771	d 1	6037	d 1
4781,3	d 7	6175	d 2
4832,8	d 6	6195	d 1
4845,5	d 6		

Die diffusen „Linien“ der beiden Molybdate haben eine Breite von etwa 5 ÅE.

gefunden. In diesem Gebiet wurde nun auch im Laufe dieser Untersuchung vom ordentlichen Spektrum des Äthylsulfates unter Kühlung mit flüssiger Luft eine Aufnahme gemacht. Als Aufnahme-material diente die Agfa-Infrarotplatte-950. Es zeigt sich auch hier eine etwa 5 ÅE breite Bande mit dem Maximum bei 10176 ÅE.

Der Gewinn an Schärfe und Auflösung beim Übergang von der Temperatur der flüssigen Luft (etwa -190°C bzw. 83°K) zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (-253°C bzw. 20°K) ist besonders beim Praseodym ganz erheblich. So besteht z. B. die Gruppe von 4824—4831 ÅE des Praseodymbromats bei der Temperatur der flüssigen Luft aus zwei diffusen Streifen von etwa 3 ÅE Breite, während bei 20°K fünf scharfe Linien von 0,3—0,5 ÅE Breite vorhanden sind.

Die Lage der Linien ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Soweit es eindeutig festzustellen ist, tritt z. B. im Falle des Praseodymsulfates eine Verschiebung der Linien um $1\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ nach Rot auf, wenn die Temperatur von 83 auf 20°K erniedrigt wird. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Spedding und Bear¹⁾ an den Salzen von anderen seltenen Erden.

In den verschiedenen Verbindungen ändert sich die Lage der Gruppen nur wenig. Nur beim Praseodymmagnesiumnitrat erscheinen die blauen Gruppen um etwa 100 cm^{-1} nach kurzen Wellen verschoben. Beim Praseodymmolybdat liegen abweichende Verhältnisse vor, die weiter unten besprochen werden.

Soweit es sich bei der Verwaschenheit der Linien bei der Temperatur der flüssigen Luft beurteilen läßt, treten dieselben Übergänge sowohl bei 83 als bei 20°K auf. Nur $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ zeigt bei höherer Temperatur eine neue schwache Linie bei 4851,5 ÅE, also ungefähr 62 cm^{-1} nach langen Wellen von der Linie 4837 aus.

2. Änderung der Liniengruppen mit wechselnder Kristallsymmetrie

Ordnet man die Spektren der Praseodymsalze nach abnehmender Symmetrie des Kristallsystems, so ist ersichtlich (Fig. 2a u. b), daß die Spektren der hexagonalen Kristalle mit Ausnahme des Bromates einfacher gebaut sind als die der weniger symmetrischen. Die geringste Anzahl von Linien und die kleinste Ausdehnung der Gruppen ist bei dem trigonalen Praseodymmagnesiumnitrat anzutreffen. Hier tritt die bei allen anderen Salzen vorhandene Gruppe bei 5980 ÅE überhaupt nicht auf. Die größte Zahl scharfer Linien besitzt das hexagonale Bromat, wobei aber die Größenordnung der Linienzahl

1) F. H. Spedding u. R. S. Bear, Phys. Rev. 42. S. 58. 1932.

dieselbe ist wie bei dem rhombischen p-Dibrombenzolsulfonat und bei dem monoklinen Sulfat. Nur ist bei den beiden letztgenannten Salzen die Auflösung oft noch nicht so weit vorgeschritten wie beim Bromat. Es ist auffällig, daß in den meisten Gruppen die kurzwelligen Komponenten verwaschen, bzw. überhaupt nicht aufgelöst sind. Hierdurch ist es oft nicht möglich, die genaue Anzahl von Linien einer Gruppe anzugeben. Die Änderung der Aufspaltung der einzelnen Gruppen mit der Änderung der Verbindung bzw. des Kristallsystems ist sehr groß. So ändert sich die Anzahl der Komponenten

- der Gruppe bei 5980 ÅE (16700 cm^{-1})
 - von 0 bei $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ bzw.
 - 2 bei $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
 - bis 6 bei $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,
- der Gruppe bei 5920 ÅE (16900 cm^{-1})
 - von 5 bei $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$
 - bis etwa 30 bei $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$,
- der Gruppe bei 4820 ÅE (20700 cm^{-1})
 - von 2 bei $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$
 - und $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
 - bis 5 bei $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
 - und $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,
- der Gruppe bei 4670 ÅE (21400 cm^{-1})
 - von etwa 6 bei $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$
 - bis etwa 27 bei $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
 - und $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Die Gruppe bei 4440 ÅE (22500 cm^{-1}) besteht aus mindestens 8 Komponenten bei $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$, während bei den komplizierteren und stärker absorbierenden Kristallen ein nicht aufgelöstes Kontinuum vorhanden ist.

3. Zeemaneffekte

a) Lineare Aufspaltungen

Im Magnetfeld treten an einigen Absorptionslinien des Pr^{+++} -Ions recht verschiedenartige Änderungen auf. Am einfachsten sind die Aufspaltungen einzelner Linien in Dubletts. Bei ihnen ist die Größe des Dublett Abstandes innerhalb der Meßgenauigkeit immer proportional der Feldstärke. Diese Effekte treten beim Pr^{+++} -Ion nur in den hexagonalen Verbindungen Praseodymmagnesiumnitrat und Praseodymethylsulfat auf. Es ist zugleich die einzige Art von Effekten, die an den Linien des Praseodymmagnesiumnitrates zu

beobachten ist. Bei den Aufspaltungen der schwachen Linie 5775 des Bromates und der Linie 5834 des Sulfates ließ sich eindeutig nachweisen, daß es sich in diesen Fällen um Verunreinigungen durch Neodym handelte. Tab. 2 zeigt die gefundenen linearen Aufspaltungen. Die Größe der Aufspaltung im Felde H ist dabei

$$\Delta \nu_H = \gamma \cdot o_H,$$

wobei o_H die normale Lorentzaufspaltung im Felde H bedeutet. γ gibt also an, wie vielfach „normal“ der gefundene Zeemaneffekt ist. Ferner ist in der Tabelle angegeben, wie dabei der Kristall zum Feld orientiert sein muß, und wie der elektrische Vektor des Lichtes in dem betrachteten Fall im Kristall schwingt.

Tabelle 2

Verbindung	Kristall-system	λ	Lage zum Feld	Schwingung	γ
$\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}$ + 24 H_2O	trigonal	5925	Achse Feld	außerordentliches Spektrum	1,52
		4796	Achse Feld	ordentliches Spektrum	0,78
		4667	Achse Feld	ordentliches Spektrum	0,76
$\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ + 9 H_2O	hexagonal	5983	Achse Feld	ordentliches Spektrum	0,70
		5930	Achse Feld	ord. u. außerord. Spektrum	1,85
		4833	Achse Feld	ord. u. außerord. Spektrum	0,77
		4702	Achse Feld	ord. u. außerord. Spektrum	1,30
		4699	Achse Feld	außerordentliches Spektrum	1,56
		4696	Achse Feld	ord. u. außerord. Spektrum	0,79
$\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3$ + 9 H_2O	hexagonal	5775*)	Achse \perp Feld und Strahl	außerordentliches Spektrum	1,67
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ + 8 H_2O	monoklin	5834*)	opt. Normale Feld	spitzer Bisektrix	2,04

*) Linie und Zeemaneffekt gehören zu Nd^{+++} .

b) Quadratische und sonstige Effekte

Beim Praseodymethylsulfat, p-Dibrombenzolsulfonat und Sulfat treten außerdem im Magnetfeld noch verschiedenartige Veränderungen einzelner Absorptionslinien oder -gruppen auf, die meistens

quadratisch mit der Feldstärke anwachsen oder wenigstens stärker als linear gehen. Die hauptsächlichen und typischen derartigen Effekte sind in Figg. 3—5 aufgezeichnet. Als Ordinate ist die Feldstärke in Gauss aufgetragen und die Lage und Abstände der betreffenden Multiplettkomponenten in Abhängigkeit vom äußeren Feld dargestellt. Unter den Kurven ist noch die ungefähre Gestalt und Intensität der feldfreien Linien aufgezeichnet, was wieder Rückschlüsse auf die mögliche Genauigkeit der Angaben zuläßt. Die numerischen Werte gibt Tab. 3 für sämtliche beobachteten Fälle unter Angabe der Kristallorientierung.

Zu den einzelnen Effekten ist folgendes zu bemerken:

1. Praseodymethylsulfat (Fig. 3)

Die beiden Linien 4670 und 4672 Å des ordentlichen Spektrums vergrößern ihren Abstand im Magnetfeld, wenn die optische Achse parallel den Kraftlinien liegt. Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Änderungen proportional der Feldstärke, möglicherweise nehmen sie ein wenig stärker zu, doch geht der Effekt bei den angewandten Feldstärken sicher nicht mit H^2 .

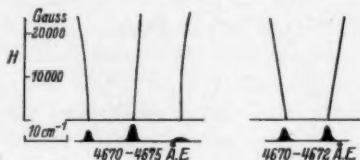


Fig. 3

Im außerordentlichen Spektrum liegen bei 4670—4675 Å drei Linien, von denen die kurzwelligste besonders schwach und diffus ist. Beim Anlegen des Magnetfeldes verschieben sich die beiden kurzwelligen Komponenten nach Blau und die langwellige Linie nach Rot. Bei der mittleren Linie ist die Verschiebung innerhalb der Fehlergrenzen proportional der Feldstärke, während

Tabelle 3

Verb. u. Kristallsystem	$\lambda(\text{Å})$	Lage z. Feld u. Schwing.	$H(\text{Gauss})$	Abstand (cm^{-1})	Verschiebung im Feld (cm^{-1})
$\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ hexagonal	4670 — 4672 Dobl.	Achse Feld ordentliches Spektrum	0	9,80	—
			12700	11,64	1,84
			20600	12,97	3,17
			23500	13,50	3,70
	4670 — 4675 Tripl.	Achse Feld außerordentl. Spektrum	0	10,10; 11,10	—
			12700	12,00; 10,60	—0,95; +0,95; +0,45
			20600	13,81; 10,88	—2,29; +1,42; +1,20
			23500	14,40; 11,20	—2,77; +1,53; +1,63

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verb. u. Kristallsystem	$\lambda_{(\text{Å})}$	Lage z. Feld u. Schwing.	$H_{(\text{Gauss})}$	Abstand (cm^{-1})	Verschiebung im Feld (cm^{-1})
$\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{SO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ rhombisch	4657	sp. Bisektrix	0	5,72	—
	—4658	Feld,	12700	7,56	1,84
	Dubl.	Schwing.	20600	11,07	5,35
		sp. Bisektrix	23500	12,93	7,21
	4677	sp. Bisektrix	0	5,44	—
	—4678	Feld,	12700	8,01	2,57
	Dubl.	Schwing.	20600	11,05	5,61
		sp. Bisektrix	23500	12,63	7,19
	4680	sp. Bisektrix	0	(0) ¹⁾ ; 2,33	—
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ monoklin	—4681	Feld,	12700	(0) ¹⁾ ; 4,43	(0) ¹⁾ ; 0; +2,10
	Tripl.	Schwing.	20600	4,19; 6,61	—3,19 ²⁾ ; 0; +4,28
		sp. Bisektrix	23500	5,22; 7,30	—4,22 ³⁾ ; 0; +4,97
	4724	sp. Bisektrix	0	4,65	—
	—4725	Feld,	12700	6,05	1,40
	Dubl.	sonst belieb.	20600	7,68	3,03
			23500	9,15	5,50 ⁴⁾
		st. Bisektrix Feld, sonst belieb.	Dasselbe, aber ohne Aufspaltung der Linien in starken Feldern		
		opt. Normale Feld, sonst belieb.	0 23500	4,65 5,92	— 1,27
	4736	sp. Bisektrix	12700	6,70	—6,20 (1,50) ⁵⁾ ; +0,50
		Feld,	20600	7,44	—6,45 (1,95); +1,19
		sonst belieb. ⁴⁾	23500	9,74 ⁶⁾	—7,56 (2,86); +2,18
		st. Bisektrix Feld, sonst belieb. ⁴⁾	Dasselbe, aber ohne Aufspaltung der ursprünglichen Linie		
		opt. Normale Feld, sonst belieb. ⁴⁾	0 23500	— 5,83	— —5,30 (0,60) ⁵⁾ ; +0,53

1) Die langwellige Komponente ist von der mittleren Linie noch nicht getrennt.

2) Unter der Annahme, daß die langwellige Komponente ohne Feld schon etwa 1 cm^{-1} von der mittleren Linie entfernt ist, und daß sie infolge der Breite der Linien nicht getrennt werden können.

3) Beide Linien sind bei 23500 Gauss in je ein Dublett mit etwa $2,6 \text{ cm}^{-1}$ Komponentenabstand getrennt.

4) Wenn das Licht parallel der optischen Normalen schwingt, fehlt nach Fig. 2a (S. 575) und Tab. 1 die Linie 4736 und damit auch dieser Effekt.

5) Die ursprüngliche kurzwellige Linie spaltet dabei in eine starke Linie und einen schwachen kurzwelligen Begleiter auf. Abstand bei 23500 Gauss etwa $2,6 \text{ cm}^{-1}$.

6) Unter der Annahme, daß die neuauftretende Linie ohne Feld einen Abstand von etwa $4,7 \text{ cm}^{-1}$ von der ursprünglichen Linie haben würde.

bei den äußeren Komponenten die Wirkung des Feldes stärker ist. Ob die Verschiebungen proportional H^2 gehen, war bei der Kleinheit der Änderungen und der geringen Schärfe der Linien nicht zu entscheiden.

2. Praseodym-p-dibrombenzolsulfonat (Fig. 4)

Bei dem rhombischen Salz verhalten sich die beiden Dubletts bei 4657—4658 und 4677—4678 ÅE durchaus analog. In beiden Fällen ist der Abstand der Linien ohne Feld nahezu derselbe (5,72 bzw. 5,44 cm^{-1}), und die auftretende Vergrößerung des Abstandes geht proportional H^2 mit einem innerhalb der Fehlergrenzen gleichen



Fig. 4

Proportionalitätsfaktor. Es ist noch zu bemerken, daß das Dublett bei 4677—4678 ÅE aus zwei gleichstarken intensiven Linien besteht, während bei dem um 20 ÅE weiter nach Violett liegenden Dublett die kurzwellige Komponente wesentlich schwächer ist als die langwellige. Auch die stärkere dieser beiden Linien erreicht noch nicht die Intensität des anderen Dubletts.

Die zwei eng benachbarten diffusen Linien bei 4680—4681 ÅE werden durch ein Magnetfeld zu einem Triplet getrennt, indem sich aus der intensiveren langwelligen Linie noch eine schwächere Komponente ablöst. Die starke Linie selbst scheint sich nicht zu verschieben, während die beiden äußeren Begleiter sich schnell voneinander entfernen. Es läßt sich infolge der geringen Schärfe der Linien nicht entscheiden, ob das Auseinandergehen der Linien wie bei den anderen Gruppen symmetrisch zur Mitte erfolgt und ob die Änderungen proportional H^2 sind. Es ist aber wahrscheinlich, daß die mittlere und langwellige Komponente auch ohne Feld schon getrennt sind, und daß diese Trennung nur infolge der geringen Schärfe und großen Intensität der Mittellinie nicht aufgelöst werden kann. In Tab. 3 (S. 586) ist dieser Abstand ohne Feld mit etwa 1 cm^{-1} angenommen.

3. Praseodymsulfat (Fig. 5)

Waren in den bisher besprochenen Fällen alle Linien mit und ohne Feld ungefähr gleich intensiv, so treten bei den Zeeman-Effekten des Praseodymsulfats zu den Verschiebungen der Linien auch noch Intensitätsänderungen. Wie Fig. 5 und Tab. 3 zeigen,

treten ähnlich wie im Falle des p-Dibrombenzolsulfonates zwei sich entsprechende Fälle auf, nur liegt diesmal die intensivere Gruppe nach kürzeren Wellen. Das intensivere Dublett besteht im feldfreien Zustand aus einer starken diffusen, langwelligen und einer schwächeren kurzwelligen Komponente. Im Felde gleichen sich Intensität und Schärfe beider Linien aus, und für den Fall, daß die

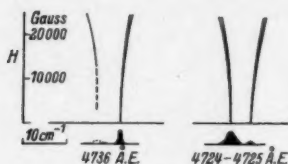


Fig. 5

spitze Bisektrix den Kraftlinien parallel ist, spalten beide Linien bei den größten angewandten Feldstärken in Dubletts von etwa $2,6 \text{ cm}^{-1}$ Abstand auf. Die Lageänderung erfolgt innerhalb der erreichbaren Genauigkeit quadratisch mit der Feldstärke. Derselbe Effekt, aber ohne Aufspaltung der Komponenten in Dubletts tritt ein,

wenn die stumpfe Bisektrix den Kraftlinien parallel ist. Ist die optische Normale parallel dem Felde, so tritt wohl auch eine Vergrößerung des Abstandes der Dublett-komponenten ein, doch hat er bei 23500 Gauss erst die Größe erreicht, die in den anderen Fällen schon bei etwa 12500 Gauss erreicht ist.

Ähnliches ergeben die Messungen an der Linie 4736 ÅE. Im Magnetfeld verschiebt sie sich nach kürzeren Wellenlängen, im selben Maße, wie das starke Dublett sich ändert. Zu gleicher Zeit erscheint wenige cm^{-1} nach längeren Wellen eine schwache Begleiter, der mit steigendem Feld etwas intensiver wird und sich in einer Weise nach längeren Wellen hin verschiebt, als habe er ohne Feld nahezu denselben Abstand von der ursprünglichen Linie, wie die Trennung der Komponenten des starken Dubletts ausmacht. Die ursprüngliche Linie verliert im Feld an Intensität, und sie spaltet auf, wenn die spitze Bisektrix den Kraftlinien parallel ist. Es ist dabei allerdings die kurzwellige Aufspaltungskomponente viel weniger intensiv als die langwellige. An der erst im Feld erscheinenden Linie ist keine Aufspaltung zu beobachten. Die anderen Fälle, in denen die stumpfe Bisektrix bzw. die optische Normale dem Feld parallel sind, sind ganz analog den oben besprochenen Erscheinungen an den Linien 4724—4725 ÅE.

Die von du Bois und Elias¹⁾ vermuteten Zeemaneffekte an den Linien 5991 und 6010 ÅE des Praseodymsulfates sind nach den vorliegenden Messungen nicht vorhanden.

1) H. du Bois u. G. J. Elias, a. a. O.

Praseodymbromat

Die Absorptionslinien des Praseodymbromates erleiden außer der von Nd^{+++} herrührenden Zeemanaufspaltung der Linie 5775 ÅE (Tab. 2, S. 584) keinerlei Veränderungen im Magnetfeld.

4. Besondere Erscheinungen am Praseodymmolybdat

Bei der Kristallisation des wasserfreien Praseodymmolybdates aus der NaCl-Schmelze (vgl. S. 571) wurden zwei in ihren Eigenschaften verschiedene Produkte erhalten: Die kleinen tetragonalen $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Kriställchen und dünne gelbbraune Blättchen, die schon von Zambonini¹⁾ erwähnt, aber nicht untersucht worden sind. Die Blättchen lassen keine Doppelbrechung erkennen, und es hat den Anschein, als ob in der Schmelze aus der Substanz der Blättchen die tetragonalen Kristalle sich ausscheiden. Die an den Kristallen anhängenden Blättchen sind sehr schwer auf mechanische Weise restlos zu entfernen. Die Absorptionsspektren dieser beiden Substanzen zeigen gegenüber den anderen untersuchten, kristallwasserhaltigen Salzen erhebliche Unterschiede (vgl. Fig. 2, S. 575—576). Einmal erreicht die Schärfe der vorhandenen Linien bei weitem nicht die der in den anderen untersuchten Kristallen, und dann zeigt das ganze Spektrum eine erhebliche Verschiebung nach Rot, ohne eine so klare Unterscheidung in Gruppen erkennen zu lassen, wie das sonst der Fall ist. Das Spektrum der Kriställchen unterscheidet sich in charakteristischer Weise von dem der Blättchen. Viele der diffusen „Linien“ treten in beiden Spektren auf, doch ändern sich ihre Intensitäten ohne irgendwelche erkennbaren Gesetzmäßigkeiten, so daß es ausgeschlossen erscheint, daß sie im einen oder anderen Fall nur von Verunreinigungen mit der anderen Substanz herrühren können. Außerdem erscheinen im Spektrum der Kriställchen noch einige breite Absorptionsbanden mehr, die man vielleicht den bekannten Gruppen der übrigen Salze zuordnen könnte. Es wäre dann immer noch eine verhältnismäßig starke Rotverschiebung um $150\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ vorhanden. Im Blau macht sich bei beiden Molybdaten eine etwas stärkere kontinuierliche Absorption bemerkbar, die sich den kurzwelligen Banden überlagert und die Schätzung ihrer Intensitäten erschwert. Infolge der Kleinheit der Kristalle konnten alle Aufnahmen nur mit einem Konglomerat gemacht werden, so daß eine Trennung des ordentlichen und außerordentlichen Spektrums nicht möglich war.

1) F. Zambonini, a. a. O.

Die Debye-Scherrer-Diagramme der beiden Substanzen zeigen in beiden Fällen dieselbe Lage der Reflexe, doch sind an einzelnen Linien deutliche Intensitätsunterschiede zu bemerken. Für die Verschiedenheit der beiden Substanzen spricht auch der Umstand, daß der Unterschied in der Farbe auch im feingepulverten Zustand erhalten bleibt. Auch der Paramagnetismus der beiden Substanzen ist verschieden. Durch Vergleich der Kraftwirkung im inhomogenen Magnetfeld (Vergleichssubstanz $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$) wurden die Massenssuszeptibilitäten χ wie folgt gefunden:

Kristalle	Blättchen	Temp. (° K)
$\chi = 12,9 \cdot 10^{-6}$	$22 \cdot 10^{-6}$	295°
$\chi = 19,0 \cdot 10^{-6}$	$28,8 \cdot 10^{-6}$	193°
$\chi = 36,1 \cdot 10^{-6}$	$61,7 \cdot 10^{-6}$	83°.

Die Blättchen haben eine erheblich größere Suszeptibilität, und die Abhängigkeit von der Temperatur ist in beiden Fällen die gleiche. Für die Kristalle ist die chemische Formel bekannt ($M = 761,8$), und man kann daher die effektive Magnetonenzahl

$$\mu_{\text{eff.}} = \sqrt{\frac{3 \chi_{\text{mol.}} k (T + \Theta)}{L \cdot \mu_B^2}}$$

berechnen¹⁾.

Es ergibt sich $\mu_{\text{eff.}} = 3,6$ in guter Übereinstimmung mit dem für Pr^{+++} zu erwartenden Wert. Dabei ist aber die charakteristische Temperatur des Weißschen Gesetzes $\Theta = 34^\circ$. Die höheren Werte der Blättchen lassen auf die Anwesenheit zweiwertiger Pr-Ionen schließen.

5. Isotopeneffekt

Ersetzt man in einem linienhaft absorbierenden Kristall das Kristallwasser durch schweres Wasser, so treten im Absorptionsspektrum Linienverschiebungen auf²⁾. Da bei den bisher beobachteten Fällen die Möglichkeit einer Beeinflussung innerer Schwingungen des Kristalls durch die Änderung der Masse besteht^{3), 3)}, ist es besonders wichtig, zu untersuchen, wie die Linien der Seltenen Erden, bei denen eine Überlagerung durch Schwingungen nicht in

1) J. H. van Vleck, *Theorie of Electr. and Magn. Susc.*, S. 242. Oxford 1932.

2) G. Joos u. H. Böhm, *Phys. Ztschr.* **36**, S. 826. 1935.

3) G. Joos u. B. Duhm, *Gött. Nachr.* II, 2. S. 123. 1936.

Frage kommt, ansprechen. Hier kann eine Verschiebung nur durch die Änderung des Kraftfeldes des Wassers ermöglicht werden.

Tab. 4 zeigt die Veränderungen, die das Spektrum des Praseodymsulfates erleidet, wenn man das Kristallwasser durch schweres Wasser ersetzt.

Tabelle 4

$\Delta\lambda_J$, $\Delta\nu_J$ = Isotopenverschiebung; $\Delta\lambda_T$, $\Delta\nu_T$ = Temperaturverschiebung
($\Delta T = 63^\circ$)

$\lambda_{(\text{\AA E})}$	$\Delta\lambda_J(\text{\AA E})$	$\Delta\nu_J(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\lambda_T(\text{\AA E})$	$\Delta\nu_T(\text{cm}^{-1})$
6010,21	+ 0,44	+ 1,22	1,0	2,77
5991,25	+ 0,41	+ 1,14	0,8	2,2
5834,14	+ 0,60	+ 1,76	0,5	1,47
5790,48	+ 0,25	+ 0,74	0,5	1,5
4836,93	+ 0,28	+ 1,18	0,6	2,5
4735,73	- 0,33	- 1,47	0,8	3,6
4724,96	- 0,40	- 1,78	—	—
4723,92	- 0,34	- 1,54	—	—
4718,90	+ 0,05	+ 0,24	—	—
4691,02	- 0,27	- 1,23	0,2	0,91

Die Kristalle mit schwerem Wasser waren durch Auflösen von wasserfreiem Sulfat (durch Erhitzen des Hydrats auf 300°C hergestellt) in 99,6%igem D_2O und Kristallisation unter Luftabschluß bei 2—3 mm Druck erhalten worden. Es treten nur geringfügige Verschiebungen einzelner Linien auf, bald nach Blau (+), bald nach Rot (—), doch lassen sich keinerlei Gesetzmäßigkeiten erkennen. Die Linien des Kristalls mit schwerem Wasser sind ebenso scharf wie die des gewöhnlichen Sulfats, was darauf schließen läßt, daß das Präparat praktisch nur schweres Kristallwasser enthalten hat. Man könnte daran denken, daß die Verschiebungen durch eine Änderung der Gitterkonstante bedingt sind. In diesem Fall muß ein Zusammenhang mit der Wärmeausdehnung bestehen. Wie Tab. 4 zeigt, ist dies nicht der Fall. Erwähnenswert ist noch, daß, wie man durch Vergleich von Tab. 4 mit Tab. 3 (S. 586) feststellt, unter den wenigen Linien, die eine Rotverschiebung im Isotopeneffekt zeigen, sich alle diejenigen befinden, die vom Magnetfeld verändert werden.

6. Zahl der absorbierenden Ionen

Die Intensität der Absorption in verschiedenen Verbindungen ist sehr verschieden. Sie ist am schwächsten im Falle von $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ und am stärksten bei $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Da der Intensitätsunterschied wesentlich größer ist, als nach der verschiedenen Konzentration der Pr^{+++} -Ionen in den Kristallen zu erwarten wäre, wurde für die beiden angeführten Fälle und für

das Äthylsulfat die Zahl der klassischen Ersatzzoszillatoren pro Kubikzentimeter bestimmt. Diese ergibt sich aus der Beziehung:

$$\mathfrak{N} = \frac{c \cdot m}{\pi \cdot e^2} \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu$$

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ wurde aus Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft ermittelt, wobei die Umrechnung der Schwärzungen der photographischen Platte mit Hilfe der Hansenschen Stufenblende nach dem Verfahren von Schachtschnabel²⁾ geschah. Im Falle des Sulfats wurde das Spektrum der Schwingungen parallel der spitzen Bisektrix und beim Praseodymmagnesiumnitrat sowie beim Äthylsulfat das außerordentliche Absorptionsspektrum benutzt. Die Kurve $k = k(\nu)$ wurde aufgezeichnet und mit Hilfe eines Planimeters über alle fünf Absorptionsbereiche des Sichtbaren integriert. Es ergab sich (M = Molekulargewicht, d = Dichte, N = vorhandene Ionen pro Kubikzentimeter, \mathfrak{N} = Zahl der klassischen Ersatzzoszillatoren pro Kubikzentimeter):

	M	d	N	\mathfrak{N}	\mathfrak{N}/N
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	714,0	2,82	$4,81 \cdot 10^{21}$	$7,6 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. .	678,1	1,876	$1,68 \cdot 10^{21}$	$3,2 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
$\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$.	1531,3	2,019	$1,60 \cdot 10^{21}$	$9,1 \cdot 10^{14}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$

Der Bruchteil der vorhandenen Ionen \mathfrak{N}/N , die an der Absorption beteiligt sind, ist ein Maß für die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten in den beobachteten Liniengruppen. Man sieht, daß diese Übergangswahrscheinlichkeiten in weiten Grenzen schwanken. Für $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ ist \mathfrak{N}/N nur etwa $1/30$ von dem für $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Eine Abhängigkeit von \mathfrak{N}/N von der Konzentration der Pr-Ionen im Kristall, also von N , ist nicht vorhanden. Die Größenordnung der Intensität der Absorption in $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ stimmt ungefähr überein mit der Stärke der linienhaften Absorption im Chromalaun, wie sie von Sauer³⁾ gemessen wurde. Dort ist \mathfrak{N}/N für die zwei stärksten Absorptionslinien $5,4 \cdot 10^{-8}$.

IV. Diskussion der Ergebnisse

1. Intensitäten

Die bisherigen Arbeiten über Absorption und Fluoreszenz der Seltenen Erdionen machen es wahrscheinlich, daß die scharfen Ab-

1) Vgl. G. Joos, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XXI, S. 102.

2) K. Schachtschnabel, Ann. d. Phys. 81. S. 929. 1926.

3) H. Sauer, Ann. d. Phys. 87. S. 197. 1928.

sorptionslinien der Salze auf Übergängen innerhalb der unvollständigen $4f$ -Schale beruhen^{1), 2)} Da bei solchen Änderungen der Elektronenkonfiguration Σl , konstant bleibt, und man wegen der großen Zahl von Linien- bzw. Liniengruppen annehmen muß, daß l und j sich in beliebiger Weise ändern können, hat man es hier mit sogenannten „verbotenen“ Übergängen zu tun. Diese Übergänge, die im gasförmigen Zustand nicht erlaubt sein würden, werden im Festkörper möglich durch die störende Wirkung der elektrischen Felder der das absorbierende Ion umgebenden Ionen und anscheinend auch durch die magnetische Wechselwirkung der Seltenen Erdionen untereinander. Für eine solche Möglichkeit sprechen auch die Intensitätsänderungen einiger Linien des Sulfates im Magnetfeld (III_{3b}, S. 587). Trotzdem sind die Übergangswahrscheinlichkeiten noch nicht sehr groß; nach den Ergebnissen in III₃, S. 592 kommt in jedem Augenblick erst auf jedes 10⁶te bis 10⁷te Ion eines, das an der Absorption beteiligt ist. Die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten in dem gemessenen Fall um den Faktor 30 kann durch Änderung von Intensität und Symmetrie der elektrischen Kristallfelder bedingt sein, und dann kann es auch möglich sein, daß eine verschiedenartige magnetische Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen untereinander die Übergangswahrscheinlichkeit in einem solchen Maße ändert.

2. Theoretisches

Die Elektronenkonfiguration des Pr-Atomes ($Z = 59$) ist $X 4f^2 5d 6s^2$ und die des 3fach ionisierten Praseodyms, wie es in den 3wertigen Verbindungen vorliegt $X 4f^2$. Außer der stabilen Xenonkonfiguration existieren nur zwei $4f$ -Elektronen, die, wie oben angeführt, die linienhafte Absorption im Sichtbaren und Ultraroten verursachen, indem sich bei Energieaufnahme der resultierende Bahnimpuls l , der Gesamtimpuls j und die Spinresultante s , d. h. die Multiplizität, nicht aber die Hauptquantenzahl n ändern. Voraussetzung hierbei ist natürlich, daß die Russel-Saunders-Kopplung wenigstens noch angenäherte Gültigkeit besitzt. Durch die beiden $4f$ -Elektronen des Pr^{+++} können folgende Terme gebildet werden³⁾: 1S , 1D , 1G , 1I , 3P , 3F , 3H . Von diesen ist 1H_4 der Grundterm⁴⁾. Im elektrischen Feld des Kristalls erleiden die einzelnen Terme noch eine Aufspaltung, und zwar wird die Richtungsentartung des freien Ions ganz oder teilweise aufgehoben. Die maximale Aufspaltung eines Terms mit der inneren Quantenzahl j ist demnach in $2j + 1$ Terme. Dabei ist das elektrische Feld in dem Sinne als „schwach“ angenommen, daß es die Kopplung von l und s zu j noch nicht stören kann,

1) S. Freed, a. a. O.

2) R. Tomaschek, Phys. Ztschr. **33**. S. 881. 1932.

3) R. C. Gibbs, D. T. Wilber u. H. E. White, Phys. Rev. **29**. S. 790. 1927.

4) F. Hund, a. a. O.

was in den betrachteten Fällen auch durchweg zuzutreffen scheint. Die Theorie der Term-aufspaltung in Kristallen wurde von Bethe¹⁾ und von Kramers²⁾ entwickelt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten seien im folgenden kurz zusammengestellt.

1. Die Energieniveaus eines Atoms oder Atomsystems, das eine *gerade* Anzahl von Leuchtelektronen (ungerade Termmultiplizität) besitzt, spalten — wenn man von der energetischen Wirkung des Kernspins absieht — in einem elektrischen Felde im allgemeinen in nicht-entartete stationäre Zustände auf.

Im Magnetfeld können sich solche Niveaus proportional H^2 verschieben.

2. Ist die Elektronenzahl jedoch *ungerade* (gerade Termmultiplizität), so bleiben alle Niveaus mindestens doppelt entartet.

Im Magnetfeld können diese Terme im allgemeinen noch linear aufspalten. (Kramers)

Diese Sätze erleiden noch folgende Einschränkungen (Bethe):

3. *S*-Terme werden durch ein beliebiges Kristallfeld und *P*-Terme durch Felder von kubischer Symmetrie nicht aufgespalten.

4. Die in Satz 1 und 2 angegebene größtmögliche Aufspaltung trifft nur für Felder von rhombischer und geringerer Symmetrie zu. In kubischen, hexagonalen und tetragonalen Feldern bleibt noch eine gewisse größere Entartung der Terme bestehen.

Für die holoedrischen Fälle eines jeden Systems hat Bethe aus gruppentheoretischen Überlegungen heraus die möglichen Aufspaltungen angegeben. Für die hier interessierende hexagonale Symmetrie und ungerade Termmultiplizität ergibt sich, daß ein $(2j+1)$ fach entarteter Term mindestens in $(\frac{1}{2}j+1)$ -Terme aufspaltet, von denen dann $(\frac{1}{2}j+1)$ -Terme einfach und die übrigen $(\frac{2j-1}{3}+1)$ -Terme doppelt entartet sind.

Auch eine Theorie der Zeemaneffekte im Kristall ist von Bethe entwickelt worden³⁾. Für lineare Term-aufspaltungen gilt für die Größe des Termabstandes

$$(1) \quad \Delta \nu = \frac{\mu_B \cdot H}{h} (M \cdot g - M' \cdot g').$$

Hierbei sind g und g' normale Landésche Aufspaltungsfaktoren. M und M' sind aber nicht mehr einfach die Projektionen von j auf die Feldrichtung, sondern bedeuten die Mittelwerte der mechanischen Momente komplizierter Präzessionsbewegungen um die Feldachse, die durch die geringe Symmetrie des Kristallfeldes hervorgerufen werden. Für den Übergang von M nach M' gelten keine einfachen Auswahlregeln. Das einzige, was sich aussagen läßt, ist, daß $M \cdot g$ höchstens die Größenordnung von $j \cdot g$ erreichen kann.

Auch die Möglichkeit der Änderung der Abstände nicht-entarteter Terme proportional H^2 , wie sie in den rhombischen und monoklinen Salzen auftreten, hat Bethe vorausberechnet. Für den stark vereinfachten Fall, wie Bethe ihn rechnet (ein Elektron im tetragonalen Kristallfeld, Magnetfeld senkrecht zur optischen Achse), bekommt man für die Termverschiebung die Formel

$$(2) \quad \Delta E = \frac{(\mu_B \cdot m g)^2}{2e} \cdot H^2 \quad (2e = \text{Entfernung der Terme ohne Feld}).$$

1) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 133. 1929.

2) H. A. Kramers, Proc. Amst. Acad. 32. S. 1176. 1929; 33. S. 962. 1930; Comm. Leiden, Suppl. 68b. S. 32. 1929.

3) H. Bethe, Ztschr. f. Phys. 60. S. 218. 1930.

Schließlich läßt sich noch aus theoretischen Überlegungen ein Ausdruck für die Größe der normalen Multiplettaufspaltung für den Fall von zwei äquivalenten Elektronen finden, wenn die Russel-Saunders-Kopplung gilt^{1), 2)}. Die Energiedifferenz zwischen zwei Termen desselben Multipletts mit den inneren Quantenzahlen j und $j - 1$ ist danach

$$(3) \quad W_j - W_{j-1} = \frac{R \cdot \left(\frac{2\pi e^2}{h \cdot c} \right)^2 \cdot h \cdot c \cdot (Z - \sigma)^4}{n^3 \cdot l \cdot (l + 1) \cdot (2l + 1)} \cdot j,$$

l ist die Nebenquantenzahl des einzelnen Elektrons, und σ die Abschirmungszahl, die für die Seltenen Erden nach A. Frank³⁾ näherungsweise zu $\sigma = 33$ angenommen werden kann.

Die Daten, die man aus all diesen theoretischen Betrachtungen über die Terme der zwei 4f-Elektronen des Pr^{+++} angeben kann, sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Tabelle gibt die energetische Reihenfolge bei regelrechter Ordnung der Multipletterme. Über den absoluten Abstand der Multipletts voneinander und die Lage der Singuletterme relativ zu den Tripletttermen läßt sich theoretisch noch nichts sagen.

Die beobachteten Absorptionslinien sind dann Übergänge von den Aufspaltungsniveaus des Grundzustandes 3H_4 zu einer der Komponenten der angegebenen Terme.

Man wird nun versuchen, die im Spektrum der Praseodymsalze beobachteten Gruppen den oberen Termen der Tabelle zuzuordnen und die Vielzahl der Komponenten als Starkeffekt des Kristallfeldes zu deuten, d. h. man nimmt dabei an, daß die Starkeffektaufspaltung klein ist gegen die Multiplettaufspaltung und diese wieder klein gegen den Abstand zweier Terme gleicher Multiplizität.

Zur Zuordnung stehen nun folgende Hilfsmittel zur Verfügung:

1. Die berechnete Multiplettaufspaltung,
2. die Anzahl der beobachteten Linien in einer Gruppe im Vergleich mit der theoretisch möglichen Aufspaltung des betreffenden Terms,
3. die ungefähre Größe der in den einzelnen Gruppen beobachteten linearen Zeemanefekte.

Die Anzahl der Linien kann noch durch gewisse Umstände vergrößert werden.

1. Starkaufspaltung des Grundterms. Der Grundterm kann nach Tab. 5 in maximal 9 Komponenten aufgespalten sein. Nach der Ausdehnung der sichtbaren Liniengruppen zu urteilen, werden die sich über einen Bereich von 200—500 cm^{-1} verteilen. Bei der Versuchstemperatur von 20° K werden also nicht mehr alle Starkkomponenten des Grundterms thermisch angeregt sein. Nach der Boltzmannverteilung bei dieser tiefen Temperatur wird die Anzahl der Atome mit etwa 14 cm^{-1} über dem Grundniveau schon 1/e von denen im tiefsten Zustand sein. Die auf diese Weise maximal mögliche Linienzahl ist demnach die Anzahl der Aufspaltungsniveaus der höheren Terme multipliziert mit der Zahl der thermisch angeregten Aufspaltungsniveaus des Grundterms. Von den maximal möglichen 9 Komponenten des Grundterms werden bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs je nach Art des Kristallfeldes etwa

1) S. Goudsmit u. C. J. Humphreys, Phys. Rev. 31. S. 960. 1928.

2) Vgl. auch A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 5. Aufl. Bd. 1, S. 589. Braunschweig 1931.

3) A. Frank, Phys. Rev. 39. S. 125. 1930.

Tabelle 5

Triplett					Singulett			
Term	Max.	Min.	g	$\Delta\nu$	Term	Max.	Min.	g
3P_2	5	3	3/2	992 496	1S_0	1	1	0/0
3P_1	3	2	3/2		1D_2	5	3	1
3P_0	1	1	0/0		1G_4	9	6	1
3F_4	9	6	5/4	1984 1468	1I_6	13	9	1
3F_3	7	5	13/12					
3F_2	5	3	2/3					
3H_6	13	9	7/6	2876 2480				
3H_5	11	7	31/30					
3H_4	9	6	4/5					

Grundterm!

Es bedeuten: Max. = Maximale Zahl von Aufspaltungskomponenten ($2j + 1$); Min. = Zahl der Aufspaltungskomponenten in einem hexagonal-holoedrischen Feld nach Bethe; g = Landéscher g -Faktor; $\Delta\nu$ = Abstand der Multiplettkomponenten in cm^{-1} .

2–5 Niveaus angeregt sein. Über die Größe der Aufspaltungen des Grundterms läßt sich auf zweierlei Weise etwas aussagen. Einmal können Energieniveaus, die bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs noch nicht angeregt sind, bei höherer Temperatur von Elektronen besetzt sein. Die von hier aus nach den oberen Energietermen führenden Übergänge müssen dann, soweit sie auf Grund der Auswahlregeln möglich sind, zu Linien Veranlassung geben, die gegenüber den anderen Linien nach Rot verschoben sind. So ist die Linie bei $4851,5 \text{ \AA}$ (III, S. 582) des Sulfates zu erklären, die bei Erhöhung der Temperatur auf 83°K auftritt.

Ferner müssen Übergänge von denselben Aufspaltungsniveaus des Grundterms zu verschiedenen oberen Termen Veranlassung zu denselben Linienabständen in cm^{-1} an verschiedenen Stellen des Spektrums geben. Bei dem Linienreichtum der meisten Präparate ist hier allerdings eine einwandfreie Deutung meist nicht möglich, wenn nicht durch den Gang der Intensitäten mit der Temperatur oder durch entsprechendes Auftreten von gleichen Zeemaneffekten die Zuordnung bestätigt wird. Die Aufspaltungen der Liniengruppen bei 4830 \AA und 5980 \AA sind sicher zum großen Teil in dieser Weise als Aufspaltungen des Grundterms anzusehen, sofern nicht auch noch der Einfluß unterschiedlicher Kristallfelder auf verschiedene Pr-Ionen in Frage kommt (vgl. unten Punkt 3). Wie Tab. 1 (S. 577–581) und Fig. 2a und b (S. 575–576) zeigen, treten in den beiden angegebenen Liniengruppen oft gleiche Linienabstände und im Falle von $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ auch an entsprechenden Linien entsprechende Zeemaneffekte auf (vgl. Tab. 2, S. 584).

2. Es ist möglich, daß das absorbierende Ion sich in einem Feld von wesentlich geringerer Symmetrie befindet, als die makroskopische Symmetrie des Kristalls angibt, denn einmal kann die Symmetrie des kristallographischen Elementarbereichs an sich schon geringer sein als die makroskopische Symmetrie, und dann braucht sich auch das betrachtete Ion nicht unbedingt im Zentrum des Elementarbereichs zu befinden.

3. Schließlich können bei der Kompliziertheit der untersuchten Verbindungen sich auch noch mehrere Praseodymionen an verschiedenen Stellen des Elementarbereichs befinden, auf die dann verschiedenartige Felder wirken, die ihrerseits wieder eine unterschiedliche Aufspaltung hervorrufen können.

Eingeschränkt wird die Mannigfaltigkeit der Übergänge nur durch Auswahlregeln, über die sich aber infolge der nicht quantitativ erfaßbaren Einwirkung der Kristallfelder nichts aussagen läßt.

3. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen und Zuordnung der Liniengruppen zu Termen

Wertet man die erhaltenen Meßergebnisse an Hand der dargelegten Sätze und Überlegungen aus, so erhält man ein Termschema für das Pr^{+++} -Ion, wie es Fig. 6 zeigt. Dasselbe Termschema wurde schon kürzlich von Gobrecht¹⁾ auf Grund von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen im Ultraroten am Praseodymborat aufgestellt. Inwiefern dieses Termschema durch die vorliegenden Messungen, die sich nur auf die im sichtbaren Gebiet liegende Absorption beschränken, bestätigt wird, wird im folgenden ausführlich besprochen.

Betrachtet man die drei Absorptionsgruppen im Blau bei 20700, 21400, 22500 cm^{-1} , so haben sie einen Abstand (Fig. 2a, S. 575) voneinander von 700 und 1100 cm^{-1} .

Demgegenüber steht der 3P -Term mit einer theoretischen Multiplett-aufspaltung von 496 und 992 cm^{-1} . Wenn man bedenkt, daß einerseits die Abschirmungskonstante σ der Formel (3), S. 595 nur sehr ungenau bekannt ist, und daß die Berechnung unter Annahme idealer Russell-Saunders-Kopplung erfolgte, ist die Übereinstimmung dieser Abstände überraschend gut. Eine Stütze erfährt diese Deutung weiterhin durch die Anzahl der Linien in den betrachteten Gruppen. Schreibt man die theoretische Term-aufspaltung und die beobachtete Linienzahl untereinander, so ergibt sich folgende Tabelle (S. 598). Hierbei zeigt sich der zu erwartende Gang der Anzahl der Komponenten mit der Kristallsymmetrie²⁾. Wenn man alle die Einflüsse

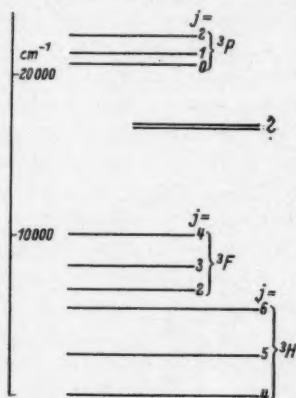


Fig. 6

1) H. Gobrecht, Phys. Ztschr. 37. S. 549. 1936.

2) H. Bethe, a. a. O.

Gruppe bei	20700	21400	22500 cm ⁻¹
Vermuteter Term	³ P ₀	³ P ₁	³ P ₂
Theoretische Aufspaltung	1	2—3	5—7
Beobachtete Linien	2—5	6—27	8—n

betrachtet, die zu einer Vergrößerung der Linienzahl führen, kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden.

Will man die Zeemaneffekte zur Beurteilung der Termzuordnung heranziehen, so muß man folgendes berücksichtigen: Lineare Aufspaltungen können nur an entarteten Termen auftreten. Da auch in den hexagonalen Kristallen die Entartung schon zum großen Teil aufgehoben sein wird, sind nur verhältnismäßig wenige Aufspaltungen zu erwarten, und erst recht werden Übergänge zwischen zwei aufgespaltenen Termen selten sein. Die meisten beobachteten Zeemaneffekte werden also direkt die Aufspaltung eines *Termes* geben. Rührt die Aufspaltung von einem Grundterm her, so ist zu erwarten, daß derselbe Zeemaneffekt an verschiedenen Stellen des Spektrums auftritt. Besteht der beobachtete Zeemaneffekt aus Übergängen zwischen zwei aufgespaltenen Termen, so kann die Größe der beobachteten Aufspaltung wegen der Kompliziertheit der Auswahlregeln sowohl die Summe als auch die Differenz der Aufspaltungen der beiden Terme sein ¹⁾. In den Gruppen bei 20700 und bei 21400 cm⁻¹, die den Termen ³P₀ und ³P₁ zugeordnet sind, treten Zeemanaufspaltungen auf. Die größte gemessene Aufspaltung in der ³P₁-Gruppe ist die an der Linie 4699 ÅE des Äthylsulfates (vgl. Tab. 2, S. 584). Der gemessene Linienabstand ist 1,56 mal die normale Lorentzaufspaltung, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß es sich in diesem Fall um eine sehr verwaschene Linie handelt, was die Meßgenauigkeit sehr beeinträchtigt. Aus diesem Grunde kann man von einer zufriedenstellenden Übereinstimmung mit der größtmöglichen Aufspaltung des ³P₁-Termes ($j \cdot g = \frac{3}{2}$, Tab. 5, S. 596) sprechen.

Ist die Zuordnung des Termes ³P₀ zu der Gruppe bei 20700 cm⁻¹ richtig, so können, da wegen $j = 0$ der Term ³P₀ nicht aufspalten kann, die beobachteten Zeemaneffekte der Linien 4833 ÅE des Äthylsulfats und 4796 ÅE des Praseodymmagnesiumnitrats nur von einer Aufspaltung eines Grundterms ³H₄ herrühren. Damit steht im Einklang, daß in den Spektren dieser beiden Salze dieselbe Aufspaltung mehrmals zu finden ist, und zwar an den Linien 4696 und 5983 ÅE von Pr(C₂H₅SO₄)₃ + 9 H₂O und 4667 ÅE von Pr₂Mg₃(NO₃)₁₂ + 24 H₂O (Tab. 2, S. 584).

1) H. Bethe, Ztschr. f. Phys. 60. S. 218. 1930.

Gobrecht¹⁾ findet auch im ultraroten Absorptionsspektrum des Praseodymborates bei 6000 und 10000 cm^{-1} drei Banden, deren Abstände zu den Multiplettaufspaltungen des 3F -Termes passen. Die Bande bei 10176 \AA = 9824 cm^{-1} ist auch im Laufe dieser Untersuchung im Spektrum von $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ festgestellt worden (III₁, S. 582).

Zur Deutung der gelben Gruppen bei 16700 und 16900 cm^{-1} steht nach Einordnung der Tripletterme noch das Singulett-Termsystem zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der Linienzahl käme analog der Zuordnung des 3P_0 -Termes, der Term 1S_0 für die Gruppe 16700 cm^{-1} in Frage. Hier ist aber eine Schwierigkeit. Nach Tab. 5 S. 596 müßte 1S_0 der energetisch höchste Term des Singulettsystems sein. Wie Fig. 2b (S. 576) zeigt, liegt aber die Gruppe 16900 cm^{-1} mit wesentlich mehr Linien noch weiter nach kürzeren Wellen zu. Einen Ausweg scheint folgendes zu bieten: Im Spektrum von $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ tritt die Gruppe 16700 cm^{-1} überhaupt nicht auf, während z. B. im Spektrum von $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ die beiden Gruppen gar nicht sauber voneinander zu trennen sind. Es ist deshalb möglich, daß in Wahrheit diese beiden Gruppen nur einem Term zuzuordnen sind, und es käme hierfür 1D_2 oder 1G_4 in Frage. Im Vergleich mit den Aufspaltungsmöglichkeiten der Tripletterme und der Linienzahl der entsprechenden Übergänge wäre 1D_2 der wahrscheinliche Term, doch besteht natürlich auch die Möglichkeit, daß bei Übergängen vom Singulett- nach dem Triplettssystem strengere Auswahlregeln gelten, so daß auch 1G_4 noch durchaus möglich ist.

4. Quadratische Effekte

Wertet man die quadratischen Termverschiebungen in den Spektren von $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, die durchweg in der bei 21400 cm^{-1} gelegenen Gruppe auftreten, nach der Formel (2), S. 594, aus, so kommt man auf Werte von $m \cdot g$ von 4,6–5,8, eine Größe, die für keinen der betrachteten Terme paßt. Es ist jedoch sehr fraglich, ob es überhaupt einen Sinn hat, in derart komplizierten Fällen eine Formel anzuwenden, die unter erheblich vereinfachten Annahmen abgeleitet worden ist. Die Aufspaltungen, deren eine Reihe von Pr^{+++} -Linien des Sulfates im Magnetfeld noch fähig sind (vgl. Tab. 3, S. 586 und Fig. 5, S. 588), sind unter den komplizierenden Umständen, unter denen sie auftreten, sicher nicht eindeutig als Kriterium für eine noch vorhandene

1) H. Gobrecht, a. a. O.

Termentartung anzusehen, zumal auch Anzeichen dafür vorhanden sind, daß diese Aufspaltung stärker als linear mit dem Felde geht.

5. Nd-Zeemaneffekte

Auch bei Kristallen von geringerer Symmetrie sind an schwachen Linien Zeemanaufspaltungen beobachtet worden, die als dem Nd-Ion zugehörig identifiziert wurden (Tab. 2, S. 584). Die Möglichkeit derartiger Effekte ergibt sich aus Satz 2, S. 594. Das Nd^{+++} -Ion besitzt drei 4f-Elektronen, die als Leuchtelektronen wirken und Veranlassung zu einem Dublett- und Quartett-Termsystem geben. Diese Terme bleiben auch in elektrischen Feldern von sehr geringer Symmetrie immer noch doppelt entartet und können daher durch ein zusätzliches Magnetfeld noch weiter aufgespalten werden.

6. Das Herausfallen des Spektrums des Bromates

Das Spektrum des Praseodymbromates zeigt nach allem ein etwas abweichendes Verhalten (Fig. 2, S. 575—576). Trotzdem dieses Salz hexagonal kristallisiert, zeigt es einen unerwarteten Reichtum an Linien, ähnlich wie es an dem isomorphen Samariumbromat von Spedding und Bear¹⁾ gemessen wurde. Hinzu kommt, daß diese Linien, wie nun festgestellt ist, sich gegenüber den Einwirkungen eines Magnetfeldes vollkommen unempfindlich zeigen. Hieraus ist zu schließen, daß die Entartung der Terme des Pr^{+++} -Ions im Bromat vollkommen aufgehoben ist, und daß die Symmetrie des Feldes am Orte des Ions auf alle Fälle wesentlich geringer als hexagonal ist. Dabei ist immer noch möglich, daß sich im Praseodymbromat Pr^{+++} -Ionen an verschiedenwertigen Stellen des kristallographischen Elementarbereiches befinden, was eine verschiedenartige Aufspaltung der Terme verschiedener Pr-Ionen zur Folge hat.

7. Die besonderen Eigenschaften der Molybdate

Wie Fig. 2a u. b zeigt, fallen die Spektren der wasserfreien Molybdate (Kristalle und Blättchen) aus dem bisher betrachteten Rahmen heraus. Einmal sind alle Linien wesentlich unschärfer als die der anderen Salze, und dann läßt sich ohne Willkür keine Zuordnung der auftretenden Linien und Banden zu den sonst vorhandenen fünf Gruppen des Spektrums zustande bringen. Die Unterschiede der beiden molybdänsauren Produkte untereinander sind außer der geänderten Farbe die Verschiedenheiten in der paramagnetischen Suszeptibilität und Intensitätsänderungen in den Reflexen der Debye-Scherrerdiagramme (III, S. 590). Die verschiedenen magnetischen Eigenschaften lassen vermuten, daß das Praseodym in den beiden Verbindungen wenigstens teilweise in verschiedenen Oxydationsstufen auftritt. Die Magnetonezahl von Pr^{4+} müßte wegen des einen vorhandenen 4f-Elektrons dem Ce^{+++} entsprechen, also

1) F. H. Spedding u. R. S. Bear, Phys. Rev. 44. S. 287. 1933.

eine kleinere Suszeptibilität als für Pr^{+++} ergeben. In den Kristallen wurde in Übereinstimmung mit der chemischen Formel $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ die Magnetonen-
zahl des 3wertigen Praseodyms gefunden. Da die Suszeptibilität der Blättchen
größer ist, könnte das Verhalten dieser Substanz auf einen Gehalt an Pr^{++}
zurückzuführen sein. Für eine solche Auffassung spricht auch die Möglichkeit
der Mischkristallbildung zwischen den Molybdaten des 3wertigen Praseodyms
und des 2wertigen Calciums¹⁾. Zugleich finden die nur geringen Unterschiede
in den Debye-Scherrerdiagrammen der beiden Substanzen eine Erklärung. Man
könnte dann auch, wie schon in III₄ (S. 589) angedeutet, die nur bei den
Kristallen auftretenden breiten Absorptionsbanden als zu Pr^{+++} gehörig
ansetzen und sie den entsprechenden Liniengruppen der anderen Salze zuordnen.

Natriummolybdat Na_2MoO_4 bleibt bei derselben chemischen und ther-
mischen Behandlung, wie sie beim Praseodymmolybdat angewandt wurde,
diamagnetisch. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß der Unterschied im
magnetischen Verhalten der Kristalle und Blättchen auf einer Änderung der
Wertigkeit des Molybdäns beruht.

V. Zusammenfassung

Es wird das Verhalten des Absorptionsspektrums des Pr^{+++} -
Ions in einigen festen Verbindungen bei der Temperatur des flüssigen
Wasserstoffs und im Magnetfeld untersucht. Es ergibt sich dabei:

1. Die Zahl der auftretenden Linien in Abhängigkeit von der
Kristallsymmetrie sowie Art und Größe der auftretenden Zeeman-
effekte sind in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie der
Ternaufspaltungen im Kristallfeld von Kramers und von Bethe^{2), 3)}.

2. Auf Grund der Linienzahl in den einzelnen Liniengruppen
des Spektrums, der Größe der Abstände dieser Gruppen voneinander
und aus den beobachteten Zeemanaufspaltungen wird eine Zuordnung
der Liniengruppen zu Übergängen im Termschema der $4f^2$ -Konfigu-
ration vorgenommen. Diese Zuordnung deckt sich mit der, die
kürzlich von Gobrecht⁴⁾ auf Grund von Absorptions- und Fluo-
reszenzmessungen im Ultraroten angegeben wurde.

3. Bei der Darstellung von $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird noch eine zweite
molybdänsaure Pr-Verbindung, die in feinen Blättchen kristallisiert,
gewonnen. Die Spektren dieser beiden Salze unterscheiden sich von
denen der übrigen Präparate durch geringere Schärfe der Linien
und Unübersichtlichkeit des gesamten Spektrums. Die beiden Pro-
dukte selbst haben verschiedene Absorptionsspektren, verschiedene
paramagnetische Suszeptibilitäten und ähnliche, aber nicht gleiche

1) F. Zambonini u. R. G. Levi, Rend. d. R. Acad. dei Lincei 2. S. 149
bis 152, 225—230, 303—305, 377—383, 462—465, 1925. Zitiert nach P. P. Ewald
u. C. Hermann, Strukturbericht 1913—1928.

2) H. Bethe, a. a. O.

3) H. A. Kramers, a. a. O.

4) H. Gobrecht, a. a. O.

Debye-Scherrerdiagramme. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Unterschiede der beiden Substanzen untereinander auf einen Gehalt der Blättchen an 2wertigem Praseodym zurückzuführen sind.

4. In $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ wird das Kristallwasser durch schweres Wasser ersetzt. Dabei ändert sich die Lage der Absorptionslinien in sehr geringem Maße und in einer derart unübersichtlichen Weise, daß eine Deutung des Effektes noch nicht möglich erscheint.

5. An einigen Präparaten wird die Intensität der Absorption im Sichtbaren auf photographischem Wege quantitativ gemessen. Hieraus wird die Zahl der klassischen Ersatzoszillatoren pro Kubikzentimeter und das Verhältnis dieser zu den im Kubikzentimeter enthaltenen Pr^{+++} -Ionen bestimmt. Dieses Verhältnis, das ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeiten in dem betrachteten Term-system ist, schwankt in den gemessenen Fällen zwischen $1,9 \cdot 10^{-5}$ und $5,7 \cdot 10^{-7}$.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1935 und 1936 im II. Physikalischen Institut Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. G. Joos danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein dauerndes förderndes Interesse am Fortgang der Untersuchungen. Dank schulde ich auch Herrn Prof. Eucken für die Überlassung der nötigen Mengen von flüssigem Wasserstoff sowie Herrn Prof. Drescher-Kaden für die Möglichkeit, in Einzelfällen im Mineralogischen Institut arbeiten zu können, und Herrn Dozent Dr. Laves für manchen wertvollen Rat in kristallographischer Hinsicht.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, Dezember 1936.

(Eingegangen 22. Januar 1937)

Versuche zur experimentellen Bestimmung der freien Weglänge der Elektronen in Blei und Cadmium¹⁾

Von Leonhard Riedel

(Mit 7 Figuren)

Inhaltsübersicht: Einleitung. — A. Experimenteller Teil: 1. Grundlagen des Meßverfahrens; 2. Herstellung der Versuchsdrähte; 3. Widerstandsmessung; 4. Meßergebnisse: a) Blei; b) Cadmium. — B. Diskussion der Resultate. — Zusammenfassung.

Einleitung

In zwei Arbeiten wurde von A. Eucken und F. Förster²⁾ gezeigt, daß es durch Messung des spezifischen Widerstandes sehr dünner Metalldrähte möglich ist, die Größe der mittleren freien Weglänge der Elektronen zu bestimmen. Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist überaus einfach: Sobald die Dimensionen des Leiters kommensurabel mit der mittleren freien Weglänge werden, wird die Leitfähigkeit etwas herabgesetzt, da die an die Begrenzung gelangenden Elektronen ihre ursprüngliche Richtung (durch regellose Streuung nach allen Seiten) verlieren, so daß die für die Größe der spez. Leitfähigkeit (sowohl nach der klassischen wie der Sommerfeldschen Theorie) maßgebende mittlere freie Weglänge der Elektronen verkürzt wird.

Das Verfahren wurde bisher freilich nur in zwei Fällen durchgeführt, beim Bi und beim Ag. Für ersteres ergab sich (in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen) eine relativ große mittlere freie Elektronenweglänge, und dementsprechend eine sehr kleine Zahl (etwa 10^{-6}) freier Elektronen pro Atom, während sich für Silber eine erheblich kleinere mittlere Elektronenweglänge (575 ÅE bei 0° C) ergab, die der Sommerfeldschen Theorie (unter Annahme je eines freien Elektrons pro Atom) ausgezeichnet entspricht.

Offenbar bestand nun die Aufgabe, das Verfahren auf eine Anzahl weiterer Metalle anzuwenden. Dabei waren vor allem mehrwertige Metalle von Interesse, da bei diesen (nach den heutigen

1) Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

2) A. Eucken u. F. Förster, Gött. Nachr. N. F. 1. S. 43. 1934 bzw. 1. S. 129. 1934.

Theorie) die für eine Reihe sonstiger Eigenschaften charakteristische Zahl der freien Leitungselektronen nicht ohne weiteres angebbar ist (jedenfalls darf sie nicht unmittelbar der Zahl der Valenzelektronen gleichgesetzt werden). Leider waren die Schwierigkeiten, die sich bei der Durchführung der Methode, insbesondere bei der Herstellung extrem dünner Drähte ergaben, größer als wir zunächst erwarteten, so daß wir uns schließlich auf zwei relativ leicht schmelzende und dabei noch leidlich edle Metalle, nämlich Blei und Cadmium beschränken mußten.

A. Experimenteller Teil

1. Grundlagen des Meßverfahrens

Die Sommerfeldsche Elektronentheorie liefert bei völliger Entartung des freien Elektronengases für den spezifischen Widerstand die Gleichung:

$$(1) \quad \rho = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \frac{h}{e^2} \cdot \frac{1}{N_e^{1/2} \bar{l}}.$$

Darin ist $h = 6,55 \cdot 10^{-34}$ Watt-sec² und $e = 1,590 \cdot 10^{-19}$ Coulomb. Die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter läßt sich darstellen durch $N_e = N_A z$, wo N_A die Zahl der Atome in der Volumeneinheit und z die Zahl der freien Elektronen pro Atom bezeichnet. Weiter wird $N_A = N_L \cdot \frac{\delta}{M}$ mit $N_L = 6,06 \cdot 10^{23}$, der Dichte δ und dem Atomgewicht M des untersuchten Metalles. Damit ergibt sich aus (1) die Beziehung:

$$(1a) \quad \rho z^{1/2} \bar{l} = 1,781 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{M}{\delta}\right)^{1/2}.$$

Hierin sind ρ in Ohm-cm und \bar{l} in Zentimetern anzugeben. Bei der bisher erreichbaren Genauigkeit ist es gestattet, die thermische Ausdehnung des Metalles zu vernachlässigen, d. h. die Dichte und die für den spezifischen Widerstand maßgebenden Dimensionen als temperaturunabhängig anzusehen. z ist dabei nach der neuen Elektronentheorie für alle praktisch in Betracht kommenden Temperaturen als konstant anzusehen¹⁾, so daß die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit allein auf die von \bar{l} zurückzuführen ist.

L. Nordheim²⁾ berechnete die Abhängigkeit des spez. Widerstandes vom Durchmesser d des zylinderförmigen Leitungsdrahtes durch Begrenzung der freien Weglänge zu:

$$(2) \quad \rho_d = \rho_\infty \left(1 + \alpha \frac{\bar{l}}{d}\right).$$

1) Vgl. Abschn. B.

2) L. Nordheim, Act. Scie. et Ind. Nr. 131, Paris, 1934. (Rep. Reunion Int. de Chim. Phys. 1933.)

Der untere Index der Widerstandsgrößen soll sich dabei stets auf den Drahtdurchmesser beziehen, während der obere die Temperatur angibt. ϱ_{∞} ist also gleich dem normalen spez. Widerstand zu setzen ($d \gg l$). α bezeichnet einen temperaturabhängigen Reflexionskoeffizienten, der bei hohen Temperaturen wegen völlig diffuser Reflexion der Elektronen an der inneren Metalloberfläche den Maximalwert von $8/3\pi$ annimmt. Dagegen ist bei sehr tiefen Temperaturen ein Abfall auf 0 zu erwarten, da hier wahrscheinlich ein Teil der Elektronen ideal reflektiert wird, so daß in diesem Falle die durch das elektrische Feld erzeugte Geschwindigkeitskomponente des Leitungselektrons erhalten bleibt. Aus den Messungen von Eucken und Förster ergab sich, daß α für Silber bei 20° abs. erst auf etwa $4/5$ seines Maximalwertes absinkt. Vergleicht man die wohl am ehesten zu einer Abschätzung dieses Reflexionsvermögens geeigneten charakteristischen Temperaturen von 215° für Silber und 88° für Blei (aus der spez. Wärme¹⁾), so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß für Blei bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes noch mit hinreichender Genauigkeit der Maximalwert von α gilt. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache (Abschn. A, 4), daß sich ein Anstieg des zu messenden Zusatzwiderstandes mit wachsender Temperatur nicht nachweisen ließ. Für die charakteristische Temperatur von Cadmium erhält man nach verschiedenen Methoden Werte zwischen 123° und 168°), darf also für dieses Metall annehmen, daß α bei 20° abs. seinen Maximalwert bis auf etwa 10 % erreicht hat.

Wegen der Temperaturkonstanz von z ist nach Gl. (1a):

$$\varrho_{\infty} \bar{l} = \varrho_{\infty}^0 \bar{l}^0.$$

Damit ergibt sich aus (2) die Beziehung

$$(2a) \quad \varrho_d = \varrho_{\infty} + \alpha \varrho_{\infty}^0 \frac{\bar{l}^0}{d}.$$

Der Widerstand eines dünnen Drahtes setzt sich somit in völliger Analogie zur Matthiessenschen Regel zusammen aus dem normalen „Temperaturwiderstand“, der durch die thermische Bewegung der Gitterbausteine hervorgerufen wird, und einen temperaturunabhängigen Anteil, dessen Bestimmung direkt die freie Weglänge der Elektronen bei 0° C liefert. Für die prozentuale Widerstandserhöhung bei 0° C erhält man: $\frac{\varrho_d^0 - \varrho_{\infty}^0}{\varrho_{\infty}^0} = \alpha \frac{\bar{l}^0}{d}$, d. h. da \bar{l}^0 von der Größenordnung 100 ÅE ist, kann man für Drähte mit einem Durchmesser

1) Vgl. A. Eucken: Hdb. d. Expt.-Phys. VIII, 1 S. 245.

$d \geq 1 \mu$ in erster Näherung den Zusatzwiderstand bei 0°C vernachlässigen, so daß angenähert $\varrho_d^0 = \varrho_\infty^0$ gesetzt werden darf.

Praktisch scheitert eine direkte Bestimmung des spez. Widerstandes zunächst an der Unsicherheit der Dickenmessung der untersuchten Drähte. Führt man daher die Widerstandsverhältnisse

$r_d = \frac{R_d}{R_d^0} = \frac{\varrho_d}{\varrho_d^0}$ ein, wobei R den gemessenen Widerstand in Ohm bezeichnet, so erhält man aus (2) durch Division durch $\varrho_d^0 = \varrho_\infty^0$ die Gleichung:

$$(2b) \quad r_d = r_\infty + r_\infty \alpha \frac{\bar{l}}{d}.$$

Ihre Genauigkeit ist also bestimmt durch das Produkt $\alpha \frac{\bar{l}^0}{d}$. Trägt man r bei konstanter Temperatur als Funktion von $1/d$ auf, so müssen die für die einzelnen Meßdrähte gefundenen Punkte auf einer Geraden liegen, deren Neigung nach Division durch das bekannte r_∞ das Produkt $\alpha \bar{l}$ bei der betreffenden Temperatur liefert, dessen Bestimmung somit nur auf der Gültigkeit von Gl. (2) beruht.

Unter Hinzunahme der theoretisch durchaus gerechtfertigten Annahme der Temperaturkonstanz von z in Gl. (1a) folgt aus (2a) sofort:

$$(2c) \quad r_d = r_\infty + \alpha \frac{\bar{l}^0}{d},$$

d. h. die Differenz der Widerstandsverhältnisse ist für nicht zu tiefe Temperaturen (völlig diffuse Reflexion an der Wand) temperaturunabhängig, und die Neigung der Geraden $r_d = f\left(\frac{1}{d}\right)$ gibt nach Division durch $\alpha = \frac{8}{3\pi}$ direkt die freie Weglänge \bar{l}^0 bei 0°C . Mit dieser kann man aus (1a) sofort die Zahl der freien Elektronen pro Atom berechnen.

Aus der Tatsache, daß sich der Zusatzwiderstand bei 0°C gegen den durch die Wärmebewegung hervorgerufenen Anteil in erster Näherung vernachlässigen läßt, ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, den Drahtdurchmesser aus dem gemessenen Widerstand bei 0°C zu bestimmen nach der Gleichung:

$$(3) \quad d = \sqrt{\frac{\varrho_\infty^0 L}{\frac{\pi}{4} R^0}}.$$

Darin bezeichnet L die leicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmbare Länge des Meßdrahtes.

2. Herstellung der Versuchsdrähte

Als Ausgangsmaterial diente reinstes Blei „Kahlbaum“ bzw. spektroskopisch reines Cadmium, welches die „New Jersey Zinc Company, (of Pa.)“ in sehr entgegenkommender Weise für diese Untersuchung zur Verfügung stellte, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei¹⁾. Als Beweis für die vorzügliche Reinheit beider Metalle darf die Tatsache angesehen werden, daß die an stärkeren Drähten bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes gemessenen Widerstandsverhältnisse mit den besten Literaturwerten sehr nahe übereinstimmen²⁾.

Eine Probe des zu untersuchenden Metalles wurde zur Entfernung der Oxydhaut zunächst in einem Gefäß aus Jenaer Glas im Hochvakuum umgeschmolzen, darauf in einem Porzellantiegel unter Kohlendioxyd ganz kurz über den Schmelzpunkt erhitzt und in eine Kapillare aus gewöhnlichem Glas von etwa 7 mm Außen- und 0,1 mm Innendurchmesser eingesogen. Diese war vorher zur Beseitigung der Wasserhaut unter Durchsaugen trockener Luft etwa 4 Std. lang im elektrischen Ofen auf einer Temperatur von 450 bis 500° C gehalten worden. Nach Reduktion des Durchmessers der gefüllten Glaskapillare auf 1–2 mm durch Ausziehen im Gebläse wurde ein etwa 5 mm langes erhitztes Stück mit einer gespannten Gummischnur auf 1–2 m ausgeschossen, wobei sich die Dicke des entstehenden Glasfadens und der in ihm enthaltenen Metallseele durch Änderung der Stärke und Länge der Gummischnur leicht variieren ließ. Auf diese Weise gelang es, Metallfäden bis zu einem Durchmesser von 0,1 μ herzustellen. Diese waren jedoch im allgemeinen infolge der Erstarrungskontraktion in durch kleine Lücken getrennte Stücke von 0,5–2 mm Länge aufgeteilt. Ein Zusammenfließen derselben zu 1–2 cm langen Fäden ließ sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt des Metalles und langsame Abkühlung erreichen. Nach mikroskopischer Untersuchung wurde der Glasfaden in etwa 4 cm lange Stücke zerlegt, die an einem Ende eine hinreichend lange, zusammenhängende Metallseele enthielten.

In der Untersuchung von Eucken und Förster wurde der Kontakt der im Glas gelassenen Silberdrähte durch Aufdampfen von Silber im Vakuum auf die Endflächen hergestellt. Damit war es möglich, noch Drähte mit einer Stärke von 0,3 μ zu

1) Nach den mitgeteilten Angaben wies das Cadmium nur äußerst schwache, quantitativ nicht bestimmbare Spuren von Eisen und Kupfer auf.

2) Vgl. Abschn. A, 4.

messen. Leider erwies sich dieses Verfahren für die sehr leicht oxydierbaren Metalle Blei und Cadmium als aussichtslos, da jede Zwischenschicht an den Kontaktstellen einen großen, ziemlich temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand hervorruft, der den zu untersuchenden Effekt meist völlig überdeckt. Ein Versuch, bei dem die Glashülle nur an den Enden des Metallfadens abgeätzt und der Kontakt durch Löten hergestellt wurde, mißlang, da die Drähte durch eine geringe Verschiebung infolge der thermischen Kontraktion bei der Abkühlung auf tiefe Temperaturen an den Enden der Glashülle abrissen. So erwies es sich schließlich als das Geeignteste, die Metallseele durch Abätzen des Glasfadens in Flußsäure völlig freizulegen. Die Angriffsgeschwindigkeit der Säure auf das Metall ist hinreichend verschieden von der auf das Glas, so daß man bei einiger Übung zum richtigen Zeitpunkt den Haardraht herausziehen kann. Unter starker seitlicher Beleuchtung ist das Reflexbild eines Fadens mit einer Dicke bis zu $0,5\ \mu$ vor dunklem Hintergrunde auch mit bloßem Auge noch hinreichend sichtbar. Die aus der Flußsäure kommenden Drähte wurden mehrmals durch einen Wassertropfen gezogen bzw. besonders dünne Fäden in eine Wasser-Alkoholmischung getaucht, da die große Oberflächenspannung des Wassers diese oft festhielt und abriß. Darauf wurde die oft nur 4 mm lange freie Metallseele von dem Rest des Glasfadens mit einer spitzen Mikroskopierschere abgeschnitten und der an der Spitze hängende Draht unter Verwendung feiner Glasstäbchen zwischen die vorher vorbereiteten, in Fig. 2b dargestellten Lötstellen *M* gelegt.

Da es sich nämlich von vornherein als aussichtslos erwies, mehrere Metallfäden in das Meßgefäß direkt einzulöten, wurden sie zunächst, wie Fig. 2 zeigt, zwischen zwei auf einem Glasplättchen *G* isoliert (durch Umwicklung mit Seide) befestigten Kupferblechstreifen *K* gelötet. Auf diese Weise war es möglich, eine große Anzahl von Meßdrähten unabhängig voneinander fertigzustellen, von denen nach Bestimmung ihres Widerstandes und Betrachtung im Mikroskop die fünf geeignetsten ausgewählt und kurz vor der Messung sehr rasch und einfach über die Lötstellen *L* der Fig. 2a mit Woodschem Metall in das Meßgefäß eingebaut wurden.

Zur Herstellung der wichtigen Kontakte *M* zeigte sich für Cadmium das Woodsche Metall als durchaus geeignet, während für das bekanntlich stets schlecht lötbare Blei mit Erfolg zu dem bei 180°C schmelzenden Blei-Zinn-Eutektikum gegriffen wurde. Als wertvoll erwies es sich, die mit dem Eutektikum überzogenen Lötstellen *M* ganz kurz vor dem Aufbringen des Meßdrahtes blank

zu schaben. Sehr wesentlich war schließlich die Möglichkeit, die Kupferlaschen *K* einander nähern und voneinander entfernen zu können. Der nach der Lötung im allgemeinen stramm sitzende Faden konnte damit durchhängend gemacht werden, so daß die Gefahr des Reißens bei der Abkühlung auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes beseitigt wurde. Um dabei eine Berührung mit der Glasplatte zu vermeiden, waren, wie Fig. 2a zeigt, die Lötstellen *M* etwas von dieser abgebogen.

Unter dem Mikroskop zeigten die Drähte, abgesehen von einzelnen Fehlstellen, metallischen Glanz. Für über $10\ \mu$ starke Fäden ließ sich die Einkristallnatur fast stets nach Beendigung der Messung durch Gleitlinienbildung bei der Dehnung einwandfrei unter dem Mikroskop nachweisen. In einzelnen Fällen gelangten diese auch bei einem Durchmesser bis zu $5\ \mu$ zur Beobachtung, während dünnere Fäden bald rissen. Trotzdem darf man wohl wegen der völlig gleichen Behandlungsart mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß auch diese aus Einkristallen bestanden. Versuche an Blei, bei denen die Drähte zur Ausheilung etwaiger, natürlich leicht möglicher Deformationsstörungen in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100 bis 150°C etwa 1 Std. lang gehalten wurden, gaben jedoch meist eine Widerstandserhöhung von etwa 1%, die, wie aus den Meßdaten (Tab. 1) ersichtlich ist, den gesuchten Effekt völlig überdeckte. Eine Rekristallisation schien, wie die Meßergebnisse an den ungetemperten Fäden für beide Metalle zeigen, in der Tat nicht notwendig zu sein. Wahrscheinlich genügt auch, insbesondere für das stark rekristallisierende Blei, das längere Verweilen bei Zimmertemperatur bzw. die kurze Erhitzung beim Anlöten, um kleinere Deformationsschäden zu beseitigen.

Zur Berechnung des Durchmessers d der Haardrähte nach Gl. (3) ist die Kenntnis ihrer Länge wesentlich. Sie lag meist zwischen 2 und 4 mm und wurde nach sorgfältigem Geradeziehen der Fäden mit einem Okularmikrometer bei ungefähr 150facher Vergrößerung aus mehreren Messungen auf etwa $\frac{1}{2}\%$ genau bestimmt. Eine wesentliche Fehlerquelle der Längen- (und damit der Dicken-) bestimmung wäre durch die Tatsache gegeben, daß der elektrische Kontakt nicht schon dort stattfindet, wo der Draht aus dem Lötmetall heraustritt (Enden für die mikroskopische Längenmessung), sondern erst an einem undefinierten Punkt im Innern der Lötstelle. Diese Möglichkeit ist aber für die benutzten Lötlegierungen, die das zu lötende Metall stets selbst enthielten, kaum anzunehmen (Diffusionsaustausch). Das mikroskopische Aussehen der Austrittsstellen schien auch auf eine innige Verschmelzung des Drahtes mit

dem Lötmaterial hinzuweisen, so daß die Dickenbestimmung in der Tat einwandfrei sein dürfte. Der berechnete Wert mittelt zugleich (wenn auch nur in erster Näherung richtig) über die Länge des Meßdrahtes, d. h. er berücksichtigt auch die meist vorhandenen kleinen Lücken, da diese sowohl einen größeren „Effekt“ (Zusatzwiderstand durch Verkürzung der freien Weglänge) als auch einen höheren Temperaturwiderstand hervorrufen.

Zur Bestimmung von ρ_{∞}^0 , das ebenfalls in Gl. (3) eingeht, wurde nach dem erläuterten Verfahren eine Anzahl 20–40 μ starker Drähte hergestellt, wobei jedoch die Ausgangskapillare einen Innendurchmesser von etwa 0,4 mm besaß. Die Länge der Fäden (etwa 20 mm) wurde mit einem Fehler von $\pm 0,1$ mm auf dem mit Nonius versehenen Schlitten des Mikroskoptisches gemessen, nachdem sie durch Auseinanderziehen der Lötstellen gerade gerichtet worden waren, wobei allerdings ein Gleiten der Einkristalle vermieden werden mußte. Die Bestimmung des Durchmessers geschah mit einem Okularmikrometer bei etwa 600facher Vergrößerung.

Eine sichere Bestimmung der Widerstandsverhältnisse für tiefe Temperaturen wird auch bei normalen Proben ($d \gg 1 \mu$) bekanntlich stark erschwert durch undefinierte temperaturunabhängige Zusatzwiderstände, die durch Gitterstörungen, Mischkristall bildende Verunreinigungen und mechanische Deformationen, zustande kommen. Für Drähte mit Durchmessern von einigen μ treten derartige Störwiderstände natürlich in erhöhtem Maße auf, zumal noch weitere Ursachen in Betracht kommen, die sich kaum mit Sicherheit vermeiden lassen. Möglicherweise handelt es sich dabei um dünne Oxydschichten an den Lötstellen, was nach dem oben Gesagten allerdings kaum wahrscheinlich ist. Plausibler ist die Annahme, daß der Draht aus mehreren durch Zwischenschichten getrennten aneinandergereihten Einzelkristallen besteht. Bei sehr kleinem Durchmesser können derartige Zwischenschichten leicht den ganzen Querschnitt erfüllen und damit selbst bei einer Stärke von nur einigen Atomanlagen einen sehr großen Störwiderstand hervorrufen, während bei dickeren Fäden die Oxydhäute nur als Lücken wirken würden. Daher schien es von vornherein geboten, eine große Anzahl von Meßdrähten zu untersuchen und von diesen nur die mit den kleinsten Widerstandsverhältnissen als maßgebend heranzuziehen¹⁾.

1) Da die Anisotropie des Widerstandes für Zink bei 20° abs. geringer ist als für Cadmium, wurden auch damit einige Versuche gemacht. Die durch Störwiderstände bedingten Streuungen der Meßpunkte waren jedoch für das unedlere Zink sehr groß, so daß eine eingehendere Untersuchung wenig Erfolg zu versprechen schien.

3. Widerstandsmessung

Der für die Bestimmung der freien Weglänge wesentliche Zusatzwiderstand tritt bei tiefer Temperatur stärker hervor. Andererseits darf diese wegen des Absinkens des Reflexionskoeffizienten nicht zu niedrig sein. Aus dem im Abschn. A, 1 Gesagten geht hervor, daß die benutzte Temperatur des flüssigen Wasserstoffes gerade etwa die geeignete Größe besitzt. Für die gleichzeitige Messung der Widerstände mehrerer Haardrähte bei dieser Temperatur und die Aufnahme der Temperaturkurve bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur erwies sich das in Fig. 1 dargestellte Meßgefäß als geeignet.

Die Messinghaube *A* mit der Einfüllkapillare *B* und dem Abdampfrohr *C* trägt die coaxialen Neusilberrohre *D* und *E*. An dem unteren Ende von *D* sitzt hart verlötet die kupferne Kreisringplatte *F*. An dieser läßt sich der geschlossene zylinderförmige Kupfermantel *H* mit Woodschem Metall längs der kreisförmigen Lötstelle *Y* leicht befestigen. Das oben geschlossene innere Neusilberrohr *E* trägt den in Fig. 2a in größerem Maßstab dargestellten Kupferzylinder *S*. Auf diesem ist isoliert der zur Temperaturbestimmung dienende $20\ \mu$ starke Platindraht *P* mit einem 0° -Widerstand von 213,9 Ohm aufgewickelt. Seine Enden führen an eine der Kupferlaschen *N* bzw. den Kupferkranz *T*. An diesem und den fünf weiteren Laschen *N* können die die Meßdrähte tragenden Glasplättchen (Fig. 2b) mit Woodschem Metall in den Lötstellen *L* leicht befestigt werden. Von *T* bzw. den sechs Laschen *N* führen je zwei gut isolierte 0,1 mm starke Kupferzuleitungen *Z* zwischen den Neusilberrohren nach oben, wo sie durch die gasdichte Siegelackverbindung *U* heraustreten und mit geeignet gebogenen starken Kupferdrähten *Q* verlötet sind. Damit wird über die in dem Schaltbild (Fig. 3) dargestellten Quecksilbernäpfe Hg eine rasche und sichere Verbindung mit der Widerstandsmeßanordnung möglich. Der Messingstift *J* an *H* verzögert durch sein Eintauchen in den restlichen flüssigen Wasserstoff die Erwärmung des Meßgefäßes auf Zimmertemperatur und ermöglicht somit eine genauere Aufnahme der Widerstandstemperaturkurve. Der Innenraum von *H* steht über die Öffnung *D*⁰ des Rohres *D* in Verbindung mit dem Raum über der Temperaturbadflüssigkeit. Durch die weit in die Badflüssigkeit eintauchende Kupferkapillare *W* konnte der Innenraum mit auf die Meßtemperatur vorgekühltem Wasserstoffgas beschickt werden, was die Einstellung der Temperatur bei Messungen am Eispunkt und mit flüssiger Luft stark beschleunigte. Da die Wärmezufuhr über die Neusilberrohre bzw. die vierzehn 0,1 mm starken Kupferzuleitungen *Z*

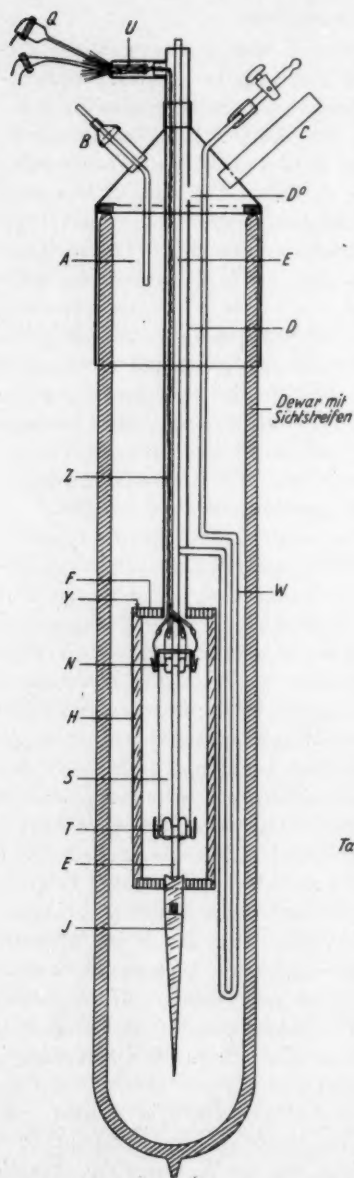


Fig. 1. 1:3

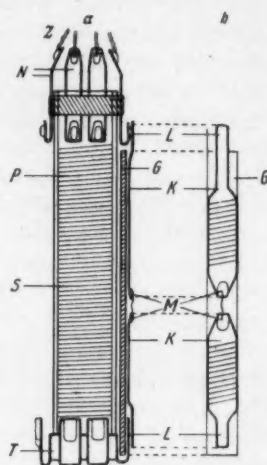


Fig. 2. 2:3

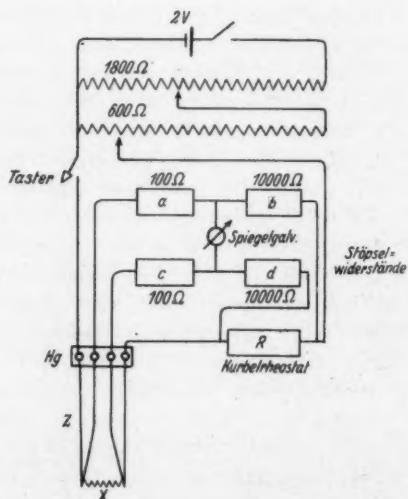


Fig. 3

verhältnismäßig gering war, stellte sich die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes etwa 1 Std. lang gut konstant ein.

Wegen der ziemlich hohen Widerstände der Zuleitungen wurde die Widerstandsmessung in der in Fig. 3 dargestellten Thomsonsaltung vorgenommen, wobei der maximale Fehler der Einzelmessung noch etwa $\frac{1}{2}\%$ betrug. Bei der Bildung der Widerstandsverhältnisse hebt sich jedoch der für 20° abs. und 0° C gleichbleibende Anteil des Zuleitungswiderstandes heraus, so daß die hauptsächlich interessierenden r -Werte auf etwa $0,2\%$ genau sein dürften. Als Vergleichswiderstand R diente ein Fünfdekaden-Kurbelrheostat von Ruhstrat, während die Brücke aus nachgeeichten Stöpselkästen zusammengesetzt war. Das Brückenverhältnis betrug im allgemeinen: $\frac{a}{b} = \frac{c}{d} = \frac{1}{100}$, bzw. für Widerstände über 110 Ohm auch $\frac{1}{10}$. Da der Meßstrom über den Taster stets nur sehr kurzzeitig geschlossen wurde, konnte jede Erwärmung des Meßdrahtes X , die sich bei längerem Stromschluß in einer Widerstandserhöhung hätte äußern müssen, vermieden werden.

Die Bestimmung der Temperatur wurde mit einem Platinwiderstandsthermometer vorgenommen. Trotz seines hohen Restwiderstandes (7,385 Ohm bei $20,33^\circ$ gegen 213,9 Ohm bei $273,15^\circ$) erfüllte der Thermometerdraht P (Fig. 2) gegen die von Henning¹⁾ angegebene Tabelle das Matthiessensche Gesetz recht gut. Da es für diese Untersuchung jedoch nur darauf ankommt, die Widerstandsverhältnisse verschieden starker Drähte bei derselben, nicht notwendig genau bekannten Temperatur zu vergleichen, wurde auf die exakte Umrechnung der Platindrahtwiderstände P im allgemeinen verzichtet und P selbst als Temperaturindex benutzt.

Um eine möglichst genaue Bestimmung der Temperaturkurve aller Drähte einer Meßreihe zu ermöglichen, mußten die Widerstandszeitkurven aufgenommen werden. In Minutenabständen wurden hintereinander die Widerstände des Platindrahtes P und der fünf Meßdrähte auf vier Stellen genau bestimmt, so daß also jeder Draht alle 6 Min. gemessen werden konnte. Der Anschluß an den Thermometerwiderstand P geschah hinreichend genau durch lineare Interpolation dieser Werte für die dazwischen liegenden Zeitpunkte, an denen die Widerstände der Meßdrähte bestimmt wurden.

4. Meßergebnisse

a) Blei

Für den zur Dickenbestimmung wesentlichen spez. Widerstand bei 0° C ergab sich aus achtzehn $20-40\ \mu$ starken Drähten der Wert

1) F. Henning, Landolt-Börnstein HW. II, S. 1049.

Tabelle 1

Widerstandsverhältnisse bei 20,33° abs. und Durchmesser der untersuchten Bleidrähte

Nr.	R^0 (Ω)	R' (Ω)	$r' \cdot 10^4$	L (mm)	d (μ) ber.	$\frac{1}{d}$ (μ^{-1})
1	8,89	0,280	315	8,42	15,3	0,0654
2	7,96	0,298	374	9,30	16,9	0,0591
3	6,77	0,258	380	7,86	16,9	0,0591
4	6,28	0,285	454	7,69	17,4	0,0574
5	5,61	0,235	418	7,76	18,4	0,0544
6	81,3	3,06	376	6,08	4,28	0,234
7	85,4	2,61	305	4,28	3,51	0,285
8	115,5	11,29	977	2,56	2,34	0,427
9	352,1	32,5	923	2,38	1,54	0,649
10	199,7	9,10	456	2,16	1,63	0,613
11	364,0	20,86	573	1,85	1,12	0,892
12	210,7	8,06	382	2,64	1,75	0,571
13	154,0	5,59	363	1,73	1,66	0,602
14	143,3	5,61	391	2,37	2,02	0,495
15	111,3	4,56	410	3,00	2,58	0,388
16	53,5	1,70	319	3,18	3,32	0,262
17	78,0	2,57	329	2,11	2,58	0,403
18	116,1	3,77	325	3,96	2,89	0,346
19	129,3	4,99	386	3,74	2,67	0,374
20	214,8	6,90	322	4,76	2,34	0,427
21	207,2	8,93	431	1,70	1,42	0,704
22	301,1	13,19	438	2,46	1,42	0,704
23	142,1	4,77	336	2,93	1,71	0,585
24	377,7	16,91	448	2,25	1,21	0,826
25	412,8	15,05	365	2,73	1,27	0,786
26	590,9	19,99	338	2,86	1,09	0,916
27	119,9	3,78	316	2,56	2,23	0,448
28	219,6	8,78	400	2,64	1,72	0,581
29	218,9	7,28	333	2,51	1,68	0,595
30	385,0	12,44	323	3,84	1,57	0,637
31	183,3	5,85	319	2,49	1,83	0,546
32	535,4	22,69	424	2,97	1,17	0,855
33	357,7	13,12	367	3,33	1,51	0,662
34	279,0	9,29	333	2,44	1,47	0,680
35	8,76	0,258	294	23,5	25,7	0,0389
36	9,06	0,265	292	22,7	24,8	0,0403
37	10,93	0,329	301	22,8	22,6	0,0432
38	11,05	0,330	299	21,6	22,0	0,0454
39	11,07	0,333	301	23,3	22,8	0,0439

$\varrho_{\infty}^0 = 19,5 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm. Eine Abschätzung der Zahl und Tiefe der stets vorhandenen kleinen Lücken in der Oberfläche zeigte, daß dieser Betrag noch um etwa 1% zu verkleinern ist, so daß man als endgültigen Wert, der im folgenden stets benutzt wird, erhält:

$\rho_{\infty}^0 = 19,3 \cdot 10^{-6}$ Ohm.cm. Dieser stimmt mit dem von Meissner¹⁾ angegebenen Wert: $19,28 \cdot 10^{-6}$ gut überein.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Messungen an Blei. Die Drähte sind durchlaufend nummeriert, die einzelnen Meßreihen in Gruppen zusammengefaßt. Die ersten beiden Spalten enthalten die direkt gemessenen Widerstände am Eispunkt, bzw. bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes. (Der Strich an den Widerstandsgrößen soll stets die Temperatur von $20,33^\circ$ abs. bezeichnen.) Die Werte bei 0° C wurden vor und nach der Wasserstoffmessung

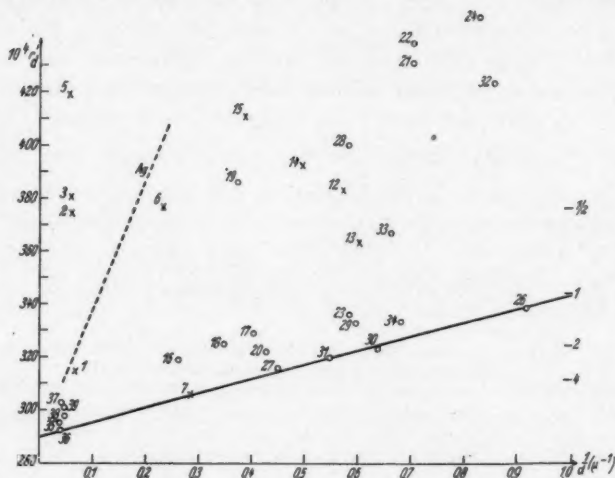


Fig. 4. Wasserstoffgerade für Blei; \times getempert, \circ ungetempert

bestimmt. Es ergaben sich im allgemeinen auf $0,1\%$ genau dieselben Beträge. In einzelnen Fällen zeigten sich jedoch Abweichungen bis zu $0,5\%$. In Tab. 1 angeführt und zur Berechnung verwendet wurden stets die zuletzt bestimmten Größen. Die drei letzten Spalten enthalten die gemessenen Längen L , die damit aus Gl. (3) berechneten Durchmesser d und die zur graphischen Darstellung der Funktion $r_d = f\left(\frac{1}{d}\right)$ wichtigen reziproken Durchmesser. Die den einzelnen Drähten entsprechenden Punkte mit den Koordinaten $\left(r_d', \frac{1}{d}\right)$ wurden in Fig. 4 eingetragen, wobei die in Tab. 1 benutzten laufenden Nummern links neben den Punkten angegeben sind.

1) W. Meissner, Handb. d. Expt.-Physik XI, 2, S. 40.

Die ersten drei Meßreihen wurden mit getemperten Drähten ausgeführt (in Fig. 4 als \times bezeichnet). Wie die Tabelle und Figur zeigen, besitzen sie fast stets bedeutend vergrößerte r' -Werte.

Wesentlich ist die Tatsache, daß die in der letzten Versuchsreihe angegebenen Widerstandsverhältnisse der über $10\ \mu$ starken, ungetemperten Drähte mit den besten Literaturwerten [Meissner: 0,02905 für $20,32^{01}$] gut übereinstimmen. Da alle Störeffekte im Sinne einer Vergrößerung der Widerstandsverhältnisse wirken, kommen zur theoretischen Betrachtung von diesen nur die niedrigsten in Frage. Zieht man nun durch die besonders günstig liegenden Punkte Nr. 36 und 26 (Fig. 4) eine Gerade, so zeigt sich, daß innerhalb der Fehlergrenzen noch vier weitere Punkte auf diese fallen. Mit unbedingter Sicherheit ist aus den Versuchen natürlich nur zu entnehmen, daß die gesuchte, theoretisch interessante Gerade $r'_d = f\left(\frac{1}{d}\right)$ jedenfalls nicht über der eingezeichneten liegen kann. Die Tatsache aber, daß sechs Punkte auf diese fallen, und eine ganze Reihe in der Nähe liegen, macht es wahrscheinlich, daß die Neigung der Geraden tatsächlich nur durch Begrenzung der freien Weglänge infolge des kleinen Drahtquerschnittes zustande kommt, d. h. daß man aus ihr nach Gl. (2b) zunächst das Produkt $\alpha' r'_\infty \bar{l}$ und mit $\alpha' = \frac{8}{3\pi}$, $z = \text{const}$ weiter die freie Weglänge \bar{l}^0 bestimmen kann.

Als Neigung der eingezeichneten Geraden, d. h. als Ordinaten-differenz für die Stellen $\frac{1}{d} = 1$ und 0 erhält man: $r_1 - r_\infty = 0,0343 - 0,0290 = 0,0053$. Mit $\alpha = \frac{8}{3\pi}$ berechnet sich daraus nach Gl. (2c) die freie Weglänge bei 0°C zu $\bar{l}' = 62,5\ \text{\AA E}$. Geht man damit in die Sommerfeldsche Gl. (1a) ein, so erhält man mit $\delta = 11,34$ und $M = 207,2$ für die Zahl der freien Elektronen pro Atom den Wert: $z = 1,02$. Mit diesem Ergebnis rechtfertigt sich nachträglich die in den Gl. (2b) und (3) benutzte Gleichsetzung von ϱ_d^0 und ϱ_∞^0 , denn der damit begangene Fehler: $\alpha \bar{l}^0/d$ wird für Drähte mit einem Durchmesser von $1\ \mu$ nur etwa $\frac{1}{2}\%$.

Längs der Ordinate $\frac{1}{d} = 1$ sind die nach Gl. (1b) mit $\alpha = \frac{8}{3\pi}$ für $z = \frac{1}{2}, 1, 2, 4$ berechneten Punkte eingetragen. Durch sie müßte die Grenzgerade gehen, wenn die Elektronenzahl tatsächlich diese Werte besäße. Man erkennt, daß der Wert $z = 2$ recht unwahrscheinlich ist, während $z = 4$ (Zahl der Außenelektronen) fast mit

1) W. Meissner, Handb. d. Expt.-Physik XI, 2, S. 54.

Sicherheit ausgeschlossen werden darf. Um einen Eindruck von der Kleinheit des Effektes an Blei zu geben, wurde schließlich in Fig. 4 punktiert die Gerade eingezeichnet, die man für Silber in demselben Maßstab erhalten würde.

Nun bleibt noch die Temperaturabhängigkeit des Effektes zu diskutieren. Bei konstantem z und α würde nach Gl. (2a) wegen $\varrho_d = \varrho_\infty + \lambda \varrho_\infty^0$ mit $\lambda = \alpha \frac{\bar{l}^0}{d}$ das Matthiessensche Gesetz gelten. Dividiert man zur Umrechnung auf die Widerstandsverhältnisse durch $\varrho_d^0 = \varrho_\infty^0 (1 + \lambda)$, so ergibt sich die bekannte Beziehung:

$$(4) \quad r_d = \frac{r_\infty + \lambda}{1 + \lambda} \quad \text{bzw. umgeformt:} \quad \lambda = \frac{r_d - r_\infty}{1 - r_d}.$$

Die Elimination von r_∞ aus zwei dieser Gleichungen für verschieden starke Drähte führt zu:

$$(4a) \quad \frac{r_{d_2} - r_{d_1}}{1 - r_{d_2}} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{1 + \lambda_1} = A.$$

Der aus den gemessenen Werten der linken Seite gebildete Ausdruck muß also temperaturkonstant sein. Dies wurde für mehrere Drähte angenähert bestätigt. Es mag hier genügen, für die Drähte Nr. 36 und 26, bei denen die Differenz der Widerstandsverhältnisse besonders groß ist und nur auf der Begrenzung der freien Weglänge beruht, die A -Werte für einige Temperaturen anzugeben (Tab. 2).

Tabelle 2
Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes

P [Ohm]	$r_{36} \cdot 10^4$	$r_{26} \cdot 10^4$	$A \cdot 10^4$	T
7,385	292	338	47	20,3
21,64	1415	1458	50	49
30,62	1858	1895	46	60
42,33	2372	2407	46	74
60,25	3121	3151	44	94
75,11	3752	3784	51	111

Es zeigt sich, daß der Zusatzwiderstand aus der Begrenzung der freien Weglänge durch die Leiterdimensionen dem Matthiessenschen Gesetz bei den in der letzten Spalte angegebenen Temperaturen hinreichend folgt, d. h. [vgl. Gl. (1a) und (2a)] daß das Produkt $\alpha \cdot z^{-1/2}$ temperaturunabhängig ist, womit die früher gemachten Annahmen über diese beiden Größen bestätigt werden.

Bevor im folgenden Abschnitt die Messungen an Cadmium besprochen werden, seien die Resultate der Bleiuntersuchung nochmals kurz zusammengestellt: Völlig sicher ist die Ungleichung: $r_\infty \alpha \bar{l} \leq 0,0053 \mu$, d. h. das Produkt $\alpha \bar{l}$ besitzt bei 20,3° abs. höchstens den Wert 0,183 μ . Die Lage der Meßpunkte zeigt mit einiger Sicherheit, daß diese Größe auch nicht wesentlich unterschritten wird, so daß sehr wahrscheinlich $\alpha \bar{l} = 0,183 \mu$. Der Ver-

gleich mit dem von Eucken und Förster an Silber gefundenen α -Wert läßt für Blei mit großer Wahrscheinlichkeit auf $\alpha' = \frac{8}{3\pi}$ schließen, so daß $\bar{l}' = 0,216 \mu$. Mit der theoretisch gerechtfertigten (und wenn auch mit geringer Genauigkeit aus der Temperaturkonstanz des Zusatzwiderstandes zu folgernden) Annahme: $z' = z^0$ folgt dann aus der Sommerfeldschen Gl. (1b): $\bar{l}^0 = \bar{l}' r_\infty = 62,5 \text{ AE}$ (bei $273,15^\circ$) und $z = 1,02$.

b) Cadmium

Ein grundsätzlicher Unterschied des Cadmiums gegenüber dem Blei besteht darin, daß es im hexagonalen System kristallisiert, wodurch die meisten seiner Eigenschaften parallel und senkrecht zur Hauptachse merkbare Unterschiede aufweisen. Da sich auch die für diese Untersuchung wesentlichen Widerstandsgrößen noch um rund 10% unterscheiden, schien es von vornherein notwendig, die Achsenrichtung der Fäden zu ermitteln. Zunächst sollte nach dem in der Arbeit von Eucken und Förster¹⁾ an Wismut benutzten Verfahren die kristallographische Hauptachse parallel zur Drahtachse ausgerichtet werden. Dieses scheiterte in seiner einfachen Form daran, daß die beim Schmelzen aus dem Glasfaden hervortretende Metallkugel bei der Abkühlung erstarrte, so daß sich fast stets am Ende der Kapillare eine größere Lücke bildete. Die die kristallographische Achse bestimmende erste Abkühlungsfläche war daher für die Metallseele nicht mehr definiert. Prinzipiell wäre natürlich auch an die röntgenographische Methode zu denken. Wegen der Kleinheit und Empfindlichkeit der Fäden wurde jedoch davon Abstand genommen, da sich ein einwandfreier und der ganzen Untersuchung besser angepaßter Weg bot, die bei der Herstellung zunächst unbekannt bleibende Achsenrichtung mit einer für diesen Zweck hinreichenden Genauigkeit zu ermitteln.

Nach Meissner²⁾ fällt der Widerstand einer Probe parallel zur Hauptachse bei der Abkühlung langsamer ab als der senkrecht dazu (in Fig. 5 übertrieben gezeichnet), so daß die Differenz

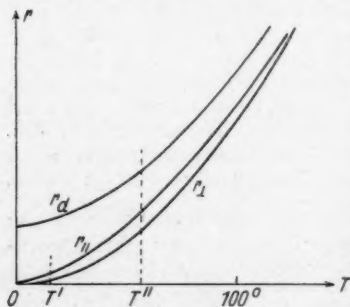


Fig. 5

$$\frac{r_{\parallel}}{r_0} - \frac{r_{\perp}}{r_0} = r_{\parallel} - r_{\perp}$$

1) A. Eucken u. F. Förster, a. a. O.

2) W. Meissner, vgl. Hdb. d. Expt-Phys. XI, 2. S. 65.

das in Fig. 6 dargestellte Maximum durchläuft. Die Größe r'' für eine feste Temperatur T'' in der Nähe des Maximums von $r_{\parallel} - r_{\perp}$ könnte also direkt als ein Maß für die Achsenrichtung angesehen werden. Dies gilt allerdings nur, solange der Widerstand allein durch die thermische Bewegung zustande kommt. Den Zusatzwiderstand eines dünnen Drahtes (r_d in Fig. 5) muß man daher erst

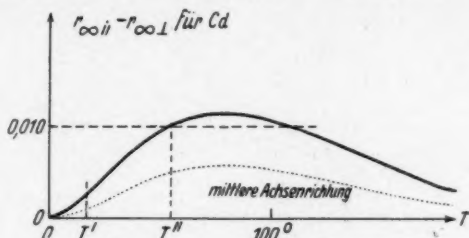


Fig. 6

über das Matthiessensche Gesetz eliminieren. Da er durch Differenzbildung von vornherein herausfällt, empfiehlt es sich, aus der Größe $a = r_{\infty}'' - r_{\infty}$, die weiterhin als „Anisotropiezahl“ bezeichnet werden soll, auf die Achsenrichtung zu schließen. Die zweckmäßigste Form der numerischen Bestimmung von a soll weiter unten diskutiert werden.

Der Bestimmung des spez. Widerstandes bei 0°C für die Berechnung der Durchmesser kommt hier wenig Bedeutung zu, da ja auch die Achsenrichtung der stärkeren Fäden unbekannt ist¹⁾. Daher erwies sich folgender Weg als geeignet: Die Berücksichtigung der Achsenrichtung wird als Korrektur betrachtet. Der Durchmesser d der dünnen Drähte wird in erster Näherung mit dem aus den Bridgmanschen Angaben rein formal gebildeten arithmetischen Mittelwert $\bar{\varrho}_{\infty}^0 = \frac{1}{2}(\varrho_{\infty\parallel}^0 + \varrho_{\infty\perp}^0) = 6,96 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ nach Gl. (3) berechnet¹⁾. Die Benutzung der besten Literaturwerte ist wegen

1) P. W. Bridgman erhielt die Werte:

$$\varrho_{\infty\parallel}^0 = 7,65 \cdot 10^{-6} \text{ und } \varrho_{\infty\perp}^0 = 6,26 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$$

(vgl. Hdb. d. Expt.-Phys. XI, 2. S. 42). Bei fünfzehn ausgesuchten 20–60 μ starken Drähten konnte die Parallelstellung der kristallographischen Achse nach der Messung durch leichte Gleitlinienbildung beim Auseinanderziehen wahrscheinlich gemacht werden. Aus ihnen ergab sich der Wert

$$\varrho_{\infty}^0 = 7,50 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}\cdot\text{cm} \pm 2\%,$$

der somit in der Tat nahe bei dem von Bridgman gemessenen Parallelwert liegt.

Tabelle 3

Widerstandsverhältnisse bei 20,33° abs. und Durchmesser (erste Näherung)
der Cadmiumdrähte

Nr.	R^0	R'	$r_d' \cdot 10^4$	L (mm)	\bar{d} (μ) ber.	$\frac{1}{\bar{d}}$ (μ^{-1})
1	15,64	0,345	220	19,0	10,36	0,0965
2	13,71	0,281	205	19,6	11,24	0,0889
3	6,48	0,133	205	19,9	16,49	0,0606
4	9,13	0,184	201	20,8	14,19	0,0705
5	7,75	0,163	210	22,0	15,82	0,0631
6	356,3	19,64	551	3,19	0,889	1,124
7	78,2	2,485	318	2,80	1,779	0,563
8	117,5	9,420	802	3,36	1,590	0,629
9	36,4	0,998	274	4,13	3,16	0,316
10	29,5	1,946	660	3,62	3,30	0,303
11	24,8	0,949	382	3,77	3,66	0,273
12	23,6	0,618	262	3,15	3,43	0,292
13	23,1	0,625	271	5,05	4,39	0,228
14	261,2	13,05	499	3,07	1,020	0,980
15	33,7	0,984	291	2,78	2,70	0,370
16	36,4	10,69	293	3,04	2,72	0,368
17	34,7	0,911	262	4,16	3,26	0,307
18	28,3	7,96	280	2,74	2,92	0,342
19	43,4	1,211	279	3,00	2,47	0,405
20	161,2	6,373	395	2,96	1,276	0,784
21	21,7	0,579	266	2,01	2,86	0,350
22	111,1	4,253	383	2,21	1,329	0,753
23	185,9	10,71	576	2,01	0,980	1,020
24	62,9	1,928	306	3,30	2,16	0,463
25	324,0	0,914	282	2,71	2,72	0,368
26	79,8	3,262	409	3,06	1,841	0,542
27	56,4	2,505	445	1,46	1,510	0,662
28	34,1	1,216	356	1,87	2,20	0,455

der Reinheit des verwandten Cadmiums sicher gestattet, was auch durch die r' -Werte der starken Fäden (Tab. 3 erste Meßreihe) bewiesen wird.

Tab. 3 enthält die bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes gemessenen Widerstandswerte der untersuchten Cadmiumdrähte und die zugehörigen Durchmesser \bar{d} erster Näherung. Die entsprechenden Meßpunkte sind wieder wie beim Blei in Fig. 7 im $(r', \frac{1}{\bar{d}})$ -Diagramm eingetragen worden (dargestellt als „nicht korrigierte“ Punkte \times).

Die allein interessierenden niedrig gelegenen Punkte sind im Hinblick auf die Achsenrichtung noch in beiden Koordinaten zu korrigieren. Um diese Korrektur möglichst klein zu halten, soll der gemessene r' -Wert eines Drahtes beliebiger Achsenrichtung

mit Hilfe der im vorigen Abschnitt definierten Anisotropiezahl a umgerechnet werden auf eine „mittlere Achsenrichtung“, die dadurch definiert ist, daß die Widerstandsgrößen (angenähert) die arithmetischen Mittel der parallel und senkrecht gemessenen Werte darstellen¹⁾. Zeigt die Anisotropiezahl für einen bestimmten Draht, daß er gerade diese „mittlere Achsenrichtung“ besitzt, dann soll der ihm

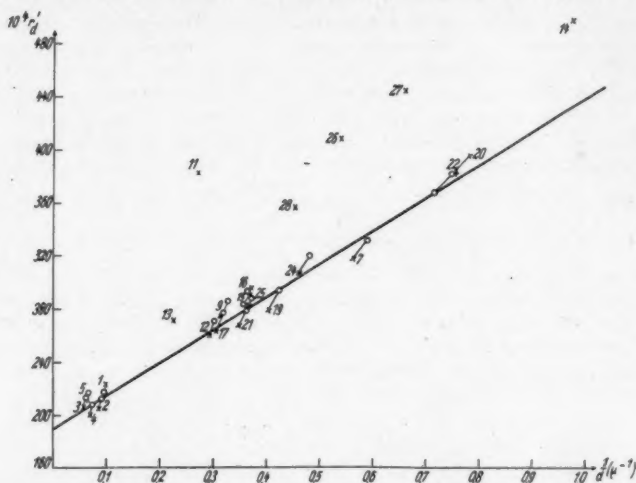


Fig. 7. Wasserstoffgerade für Cadmium; \times nicht korrigiert, \circ korrigiert

entsprechende Punkt also nicht korrigiert werden (\bar{d} ist ja hierfür mit dem (angenähert) richtigen Mittelwert $\bar{\rho}_{\infty}^0$ berechnet). Liegt dagegen die kristallographische Achse z. B. parallel der Drahtachse, dann muß einmal zur \bar{d} -Bestimmung der Wert ρ_{∞}^0 herangezogen werden (Korrektion in der Abszissenrichtung), und weiter wird von seinem r' -Wert zur Korrektur auf die „mittlere Achsenrichtung“ der Betrag $\frac{1}{2}(r'_{\infty \parallel} - r'_{\infty \perp}) = \frac{1}{2}(0,0220 - 0,0190)$ zu subtrahieren sein²⁾. Dabei muß die Annahme gemacht werden, daß sich für eine lineare Achsenrichtungsinterpolation der r' -Werte auch die

1) Selbstverständlich fällt diese „mittlere Achsenrichtung“ nicht mit einem Achsenwinkel von 45° zusammen.

2) Mittelwerte aus den Angaben: Hdb. d. Egypt.-Phys. XI, 2, S. 66.

Meissner: $r_{\perp} = 0,01927$; $r_{\parallel} = 0,02193$ für $20,42^\circ$,

Grüneisen: $r_{\perp} = 0,0187$; $r_{\parallel} = 0,02204$ für $20,43^\circ$.

Größen r' und ρ_{∞}^0 linear interpolieren lassen; das ist sicher nur angenähert der Fall.

Zur Bestimmung der oben definierten Anisotropiezahl $a = r_{\infty}'' - r_{\infty}'$ ist es notwendig, zunächst die tatsächlich gemessenen Werte r_d'' und r_d' mittels Gl. (4) einzuführen. Es ergibt sich mit

$$r_{\infty} = r_d(1 + \lambda_d) - \lambda_d \text{ sofort: } a = (r_d'' - r_d')(1 + \lambda_d).$$

Zur Bestimmung von r_d'' hätte man also eine feste Temperatur in der Nähe des Maximums der Fig. 6 auszuwählen und für sie aus den wie beim Blei gemessenen Widerstandszeitkurven über die P -Kurve des Platindrahtes die R_d'' -Werte zu interpolieren. Diese etwas umständliche Rechnung läßt sich jedoch vermeiden durch ein Verfahren, das zugleich gestattet, über mehrere Meßpunkte in einfachster Weise zu mitteln. Trägt man nämlich die Kurven $r_d = f(P)$ auf, so zeigen sich, daß diese etwa für $P = 25$ Ohm der durch den Nullpunkt gehenden Geraden: $y = \frac{P}{200}$ parallel laufen; d. h. die sehr einfach

aus den Meßdaten zu bildende Differenz $r_d - \frac{P}{200} = h_d$ besitzt für $P = 25$ Ohm ein flaches Maximum, sie ist also in der Nähe gut konstant. In Tab. 4 sind diese h_d -Werte zwischen $P = 22$ bis 28 Ohm berechnet worden. Man kann damit also sehr leicht über die drei angegebenen Meßpunkte jeden Drahtes mitteln, und besitzt zugleich in der Konstanz von h ein schätzenswertes Kriterium gegen Meß- und Rechenfehler.

Für die Anisotropiezahl ergibt sich somit

$$a = (1 + \lambda_d)(h_d - r_d') + (1 + \lambda_d) \frac{P''}{200},$$

wo P'' eine erst jetzt festzulegende Zahl zwischen 22–28 Ohm bezeichnet. Setzt man $P'' = 25$, entsprechend einer Temperatur von etwa 53° abs., so zeigt Fig. 6, daß diese gut in der Nähe des Maximums liegt. Es wird also:

$$\frac{P''}{200} = \frac{1}{8}.$$

Der Zusatzwiderstand ist zu berechnen aus: $\lambda_d = \frac{r_d' - r_{\infty}'}{1 - r_d'}$. Hier darf

man, da λ_d in a additiv neben 1 steht, sicher im Nenner $r_d' \leq 0,04$ vernachlässigen. Das zur Achsenrichtung des Meßdrahtes gehörige Verhältnis r_{∞}' , das ja zunächst unbekannt ist, kann ferner angenähert gleich 0,0200 gesetzt werden mit einem Fehler von etwa $\pm 0,0020$. Vernachlässigt man weiter die Produkte der kleinen Größen λ_d , h_d , r_d' und 0,02, so ergibt sich schließlich die Anisotropiezahl, wenn man die nicht interessierenden Konstanten in einer Größe a_0 zusammenfaßt, in der Form:

$$a = h_d - \frac{7}{8} r_d' + a_0.$$

Dabei wird der größte Fehler wegen der Annahme $r_{\infty}' = 0,02 \pm 10\%$ (durch Multiplikation mit $\frac{P''}{200}$) gleich $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Die nach obiger Gleichung sehr einfach zu berechnenden Anisotropiezahlen $(a - a_0) \cdot 10^4$ für 18 günstig gelegene Meßpunkte sind in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 4
 h_d -Werte der Cadmiumdrähte

Nr.	$P[\text{Ohm}]$	$r_d \cdot 10^4$	$h_d \cdot 10^4$	Nr.	$P[\text{Ohm}]$	$r_d \cdot 10^4$	$h_d \cdot 10^4$
1	23,66	1364	181	16	23,86	1431	237
	25,58	1462	183		25,73	1528	240
	27,61	1564	183		27,66	1624	242
2	23,98	1343	144	17	24,16	1390	182
	25,91	1436	140		26,05	1485	182
	27,97	1546	147		27,99	1580	180
3	22,39	1265	145	18	22,68	1368	235
	24,30	1354	139		24,46	1461	237
	26,24	1453	144		26,36	1556	241
4	22,71	1272	136	19	23,98	1390	191
	24,62	1373	142		25,29	1456	191
	26,58	1473	144		26,66	1528	195
5	23,02	1310	159	20	23,02	1506	355
	24,94	1398	151		24,30	1571	356
	26,91	1500	154		25,63	1637	357
7	23,87	1425	231	21	23,34	1353	187
	25,57	1507	228		24,63	1418	188
	27,04	1581	229		25,97	1490	192
9	23,85	1391	197	22	27,26	1716	349
	25,12	1456	200				
	26,43	1520	198				
12	24,17	1392	185	24	22,85	1368	225
	25,44	1458	188		23,56	1398	220
	26,77	1528	190		24,01	1423	220
15	23,56	1431	255	25	24,24	1438	221
	25,41	1526	257		25,26	1482	219
	27,33	1620	256		25,97	1512	212

Nach der ursprünglichen Definition: $a = r''_{\infty} - r'_{\infty}$ muß die Anisotropiezahl zwischen den Werten $r''_{\infty \parallel} - r'_{\infty \parallel}$ und $r''_{\infty \perp} - r'_{\infty \perp}$ liegen. Die größtmögliche Differenz zweier a -Werte verschiedener Cadmiumdrähte beträgt daher: $(r''_{\infty \parallel} - r'_{\infty \perp}) - (r'_{\infty \parallel} - r'_{\infty \perp}) \approx 0,0100 - 0,0030$ (Fig. 6); während nach Tab. 5 für die Drähte Nr. 22 und 19 der Wert: $14 - (-52) = 66 \cdot 10^{-4}$ als größter auftritt. Daher ist es berechtigt, den Draht Nr. 22 mit dem größten a -Wert angenähert als parallel, dagegen Nr. 19 als senkrecht gerichtet anzusehen. Damit aber läßt sich die Anisotropiezahl in Hinsicht auf die additive Konstante und einen Faktor normieren; und zwar empfiehlt sich die Umrechnung auf

$$\bar{a} = \frac{(a - a_0) \cdot 10^4 + 19}{66}.$$

Damit bekommt ein Draht mit $(a - a_0) \cdot 10^4 = -19 = \frac{1}{66}(14 - 52)$, der also gerade eine „mittlere Achsenrichtung“ besitzt und nicht korrigiert werden soll, den Wert $\bar{a} = 0$, während die Punkte Nr. 19 und 22 mit $\bar{a} = -0,5$ bzw. $+0,5$ am stärksten zu korrigieren sind. Man erkennt sofort, daß die allgemeine Korrektur: $\Delta r'_d = -30 \cdot 10^{-4} \bar{a}$ beträgt. Ebenso leicht bestimmt

sich die in der letzten Spalte angegebene Abszissenkorrektur $\Delta \frac{1}{d}$. Wegen $\varrho_{\infty \parallel}^0 - \varrho_{\infty \perp}^0 = 1,39 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ist der richtige Durchmesser eines Drahtes mit der Anisotropiezahl \bar{a} zu berechnen aus:

$$d = \sqrt{\frac{(69,6 + 13,9\bar{a})L}{\frac{\pi}{4}R^0}}.$$

Somit wird

$$\frac{d}{\bar{d}} = \sqrt{1 + \frac{13,9\bar{a}}{69,6}} \approx 1 + \frac{\bar{a}}{10},$$

also (stets nur bis auf Größen zweiter Ordnung):

$$\frac{\bar{d}}{d} = 1 - \frac{\bar{a}}{10}.$$

Damit erhält man als Abszissenkorrektur:

$$\Delta \frac{1}{d} = \frac{1}{d} - \frac{1}{\bar{d}} = \frac{1}{d} \left[\frac{\bar{d}}{d} - 1 \right] = -\frac{\bar{a}}{10\bar{d}}.$$

Die so berechneten Korrektionsgrößen wurden in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5
Korrektionsgrößen für die Cadmiumdrähte

Nr.	$h_a \cdot 10^4$	$\frac{7}{8} r_a' \cdot 10^4$	$(a - a_0) \cdot 10^4$	\bar{a}	$\Delta r_a' \cdot 10^4$	$\Delta \frac{1}{d}$
1	182	193	-11	0,12	-4	-0,001
2	144	179	-35	-0,24	7	0,002
3	143	180	-37	-0,27	8	0,002
4	141	176	-35	-0,24	7	0,002
5	155	184	-29	-0,15	5	0,001
7	229	278	-49	-0,45	14	0,025
9	198	240	-42	-0,35	11	0,011
12	188	229	-41	-0,33	10	0,010
15	256	255	1	0,30	-9	-0,011
16	240	257	-17	0,03	-1	-0,001
17	181	230	-49	-0,45	14	0,014
18	238	246	-8	0,17	-5	-0,005
19	192	244	-52	-0,50	15	0,020
20	356	346	10	0,44	-13	-0,034
21	189	234	-45	-0,39	12	0,014
22	349	335	14	0,50	-15	-0,038
24	222	268	-46	-0,41	12	0,019
25	217	247	-30	-0,17	5	0,006

Korrigiert man nun die Meßpunkte (\times) der Fig. 7, so erhält man die mit diesen verbundenen als kleine Kreise (\circ) dargestellten endgültigen Punkte. Wenn die voranstehende Korrektionsrechnung auch einige Annahmen voraussetzt, die wahrscheinlich nur näherungsweise erfüllt sind, so darf man ihr doch mit ziemlicher Sicherheit eine Genauigkeit von etwa 20% zugestehen. Jedenfalls dürfte ein Zweifel an der Tatsache, daß gerade die sehr

niedrig gelegenen Meßpunkte Nr. 2, 4, 7, 19 und 21 wegen ihrer mehr senkrechten Achsenlage nach oben zu verschieben sind, während die Punkte 20 und 22 eine Korrektur nach unten verlangen, nicht möglich sein. Von einer zweiten Berichtigung der Durchmesser wegen $\varrho_d^0 \neq \varrho_\infty^0$ kann bei der Unsicherheit der Achsenrichtungskorrektur abgesehen werden, da durch sie \bar{d} für die interessanten Drähte nur um weniger als 1% zu ändern wäre.

Im Gegensatz zu Blei zeigt Fig. 7, daß nur sehr wenige Meßpunkte von der eingezeichneten Geraden weit entfernt liegen, so daß diese hier mit weitgehender Sicherheit als richtig angesehen werden darf. Das hängt natürlich damit zusammen, daß der Effekt 4,6mal größer ist als beim Blei. Die zur Bestimmung der freien Weglänge wesentliche Gerade schneidet die Ordinate $\frac{1}{\bar{d}} = 1$ mit $r_1' = 438 \cdot 10^{-4}$. Daraus berechnet sich mit $r_\infty' = 190 \cdot 10^{-4}$ (Schnittpunkt mit der Ordinatenachse) nach Gl. (2b) die Zahl $\alpha' \bar{l}$ zu $1,32 \mu$. Nimmt man an, daß α bei $20,33^\circ$ abs. seinen Maximalwert erreicht hat [dabei muß man allerdings mit einer möglichen Abweichung von etwa 10% rechnen¹⁾], so erhält man $\bar{l} = 1,54 \mu$. Wegen $z' = z^0$ ergibt sich schließlich: $\bar{l}^0 = r_\infty' \bar{l} = 292 \text{ \AA E}$ (bei $273,15^\circ$). Diese Werte beziehen sich alle auf die „mittlere Achsenrichtung“. Zur Berechnung der Zahl z der freien Elektronen pro Atom, hat man daher in Gl. (1a) den Mittelwert $\bar{\varrho}_\infty^0 = 6,96 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ einzusetzen und erhält mit $A = 112,4$ und $\delta = 8,65$ den Wert: $z = 0,34$. Wegen der Unsicherheit des Reflexionskoeffizienten stellt diese Größe eine obere Grenze dar, die den gesuchten Wert möglicherweise noch um etwa 10% überschreitet.

Um schließlich die Temperaturabhängigkeit des Effektes zu untersuchen, müßte man zwei verschieden starke Drähte mit genau derselben Achsenrichtung vergleichen. Der nach Gl. (4a) konstante Ausdruck $A = \frac{r_{d_1} - r_{d_2}}{1 - r_{d_2}}$ wird daher für zwei Fäden mit verschiedenen Anisotropiezahlen als Funktion

Tabelle 6
Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes

$P[\text{Ohm}]$	$r_1 \cdot 10^4$	$r_{20} \cdot 10^4$	$A \cdot 10^4$	T
7,38	220	395	183	20,3
27,00	1533	1714	218	56
37,33	2039	2215	226	69
54,92	2871	2982	185	89
69,12	3496	3609	177	105

1) Vgl. Abschn. A, 1.

der Temperatur das Extremum der Fig. 6 aufweisen. An den Drähten Nr. 1 und 20 (Tab. 7) mit $\bar{\alpha} = 0,12$ bzw. 0,44, die also noch recht verschieden sind, soll nur ganz roh gezeigt werden, daß ein starkes Anwachsen des Effektes infolge der Temperaturabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten (wie es von Eucken und Förster für das anormale Wismut gefunden wurde), bei Cadmium sicher nicht stattfindet.

B. Diskussion der Resultate

In Abschnitt B wurden die Gl. (1) und (2) ohne jede weitere Erörterung über ihre Gültigkeit als Grundlagen der Untersuchung eingeführt. Sie führten mit einiger Sicherheit zu den Resultaten: Pb: $\bar{l}^0 = 63 \text{ \AA E}$; $z = 1,0$ und Cd: $\bar{l}^0 = 292 \text{ \AA E}$; $z = 0,34$. Hier ist nun zu diskutieren, wieweit diesen Werten reale Bedeutung zukommen dürfte, d. h. eben wieweit die zugrunde gelegten Gleichungen Gültigkeit beanspruchen können.

Die Nordheimsche Gl. (2) basiert neben der Voraussetzung der Existenz einer freien Weglänge nur auf geometrischen Vorstellungen. Da die Existenzvoraussetzung für die in Betracht kommenden Temperaturen erfüllt ist, darf man ihr somit volle Sicherheit zugestehen, d. h. die Werte für die freie Weglänge bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes sind bis auf die Unsicherheit mit den Reflexionskoeffizienten (d. h. auf etwa 10%) richtig.

Etwas bedenklicher scheint die Anwendung der Gl. (1):

$$\sigma = \frac{1}{\varphi} = 2 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{e^2}{h} N_e^{1/2} \bar{l}.$$

Sie entsteht unter Zugrundelegung der allgemeineren Betheschen Theorie¹⁾ aus den Beziehungen;

$$\sigma = \frac{2e^2 \bar{l} K^2}{3\pi h} \quad \text{und} \quad N_e = \frac{K^3}{3\pi^2};$$

$K = |\mathbf{k}|$ bezeichnet den Absolutbetrag des Wellenzahlvektors. Der Querstrich deutet an, daß die betreffenden Größen an der Oberfläche der Fermiverteilung zu nehmen sind. In der Sommerfeldschen Theorie (freie Elektronen) steht zunächst: $\sigma = \frac{e^2 N_e \bar{l}}{m \bar{v}}$ (\bar{v} = Geschwindigkeit eines Elektrons). Diese Gleichung folgt ja bis auf einem Proportionalitätsfaktor auch schon nach der Drudeschen Theorie. Der Fortschritt der Sommerfeldschen Darstellung ist vor allem darin zu sehen, daß wegen der starken Entartung die Geschwindigkeit der Leitungselektronen als temperaturunabhängig anzunehmen ist. Der Ersatz von $m \bar{v}$ durch das im allgemeinen etwas

1) Hdb. d. Phys. XXIV, 2. S. 522.

größeren $\hbar K$ (der unmittelbar zur Betheschen Gleichung führt) wird durch die Bindung der Elektronen infolge des gewellten Gitterpotentials bedingt. (Für freie Elektronen wird $K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} m v = \frac{p}{\hbar}$.)

Schließlich ergibt sich die Zahl der Elektronen N_e gleich der Zahl der Quantenzustände pro Kubikzentimeter (Pauliprinzip) zu

$$N_e = 2 \cdot \frac{\text{Phasenvolumen}}{\hbar^3} = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \frac{p^3}{\hbar^3}$$

(Impulskugel); mit $K = \frac{p}{\hbar}$ wird also in der Tat: $N_e = \frac{K^3}{3\pi^2}$. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Energie des Elektrons nur vom Absolutbetrag K des Wellenzahlvektors abhängt; nur in diesem Falle stellt die Oberfläche der Fermiverteilung eine Kugel dar. Wegen der Existenz verbotener Energiezonen ist dies für mehrwertige Metalle sicher nicht der Fall, doch kann man annehmen, daß \bar{K} als Mittelwert über die im allgemeinen kompliziertere Oberfläche der Fermiverteilung von dem über die Kugel (freie Elektronen) kaum stark abweicht.

Die freie Weglänge konnte bisher unter stark vereinfachenden Annahmen allerdings nur für hohe ($T > \Theta$) bzw. sehr tiefe ($T \ll \Theta$) Temperaturen berechnet werden. Damit ist jedoch ihre Existenz in dem in der vorliegenden Untersuchung benutzten Temperaturgebiet sichergestellt. Sieht man zunächst von der Berechnung von N_e ab, so braucht man zur Bestimmung von \bar{l}^0 aus \bar{l}^r nur die Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit proportional der freien Weglänge ist mit einem temperaturunabhängigen Proportionalitätsfaktor. An dieser Tatsache ist nach der heutigen Theorie ein Zweifel ausgeschlossen, denn die Gestalt der Oberfläche der Fermiverteilung ist wegen der völligen Entartung des Elektronengases in normalen Metallen sicher temperaturunabhängig. Damit kommt auch den Werten: $\bar{l}^0 = 63 \text{ \AA}$ für Blei bzw. 292 \AA für Cadmium große Wahrscheinlichkeit zu.

Bezeichnet man nun als Zahl N_e der freien Elektronen im neutralen Metall die Zahl der Elektronen, die ohne Bindung an das Gitter im gegebenen Feld denselben Strom hervorrufen würden, so stellt Gl. (1) offenbar nur eine Definition dieser Zahl N_e dar. Dabei kommt den erhaltenen Werten allerdings zunächst nur eine etwas formale Bedeutung zu. Wichtig ist vor allem die Frage, ob sich \bar{l}^0 bzw. z noch anderweitig abschätzen lassen. Entsprechend der Definition von N_e ist es zunächst wünschenswert, hierfür möglichst die Leitfähigkeitsgleichung selbst heranzuziehen.

Nach N. F. Mott¹⁾ bieten sich in der Tat zwei Wege zur Abschätzung von l und z . Bethe²⁾ berechnet unter der Annahme, daß die Energie E nur eine Funktion des Absolutbetrages K des Wellenzahlvektors ist, die freie Weglänge für hohe Temperaturen zu:

$$l = \frac{k}{\pi^2 \hbar} \left(\frac{K}{C} \frac{dE}{dK} \right)^2 \frac{M}{N_A} \frac{\Theta^2}{T}. \text{ Darin sind alle von } K \text{ abhängigen}$$

Größen wieder an der Oberfläche der Fermiverteilung zu nehmen.

Da weiter: $\sigma = \frac{e^2 \bar{l} K^2}{3 \pi^2 \hbar}$, wird $\bar{l}^0 \sim \left(\frac{1}{C} \frac{dE}{dK} \right) \cdot M \Theta \sqrt{\frac{\sigma^0}{\delta}}$. Nach Mott³⁾

darf man nun annehmen, daß dE/dK an der Oberfläche der Fermiverteilung auch für zweiwertige Metalle angenähert denselben Wert besitzt wie für freie Elektronen. Die Größe C ist in erster Näherung gleich der negativen mittleren potentiellen Energie des Leitungselektrons. Diese hängt in der Hauptsache nur von der Ordnungszahl ab, so daß man C für benachbarte Metalle (fast gleiche Ordnungszahlen) angenähert gleichsetzen darf. Da auch dE/dK für ein- und zweiwertige Metalle ungefähr übereinstimmen soll, ergibt sich somit $\bar{l}^0 \sim M \Theta \sqrt{\frac{\sigma_0}{\delta}}$ für benachbarte ein- und zweiwertige Metalle. Mit $\Theta_{\text{Cd}} = 168^\circ$ und $\bar{l}_{\text{Ag}}^0 = 575 \text{ \AA}$ bestimmt sich daraus: $\bar{l}_{\text{Cd}}^0 = 242 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt mit dem direkt gemessenen (292 \AA) in Anbetracht der nicht unbedenklichen Annahmen ausgezeichnet überein. Mit $z_{\text{Ag}} = 1$ berechnet sich weiter aus:

$$z \sim \frac{\sigma_0^{1/2}}{M^{1/2} \Theta^{2/3} \delta^{1/3}}$$

die Zahl $z_{\text{Cd}} = 0,46$. Mott kommt durch etwas andere Annahmen zu der Gleichung: $z \sim \frac{\sigma_0}{M \Theta^2}$, die aus der abgeleiteten Beziehung angenähert durch Potenzierung mit dem Exponenten $4/3$ entsteht. Damit gewinnt er das Verhältnis $\frac{z_{\text{Cd}}}{z_{\text{Ag}}} = 0,36$, das somit dem aus der gemessenen freien Weglänge bestimmten Wert ($z_{\text{Cd}} = 0,34$) noch bedeutend näher kommt. Trotzdem muß man auf Grund der Betheschen Theorie wohl mit der ersten Gleichung rechnen.

Wendet man die entsprechenden Beziehungen auch für die fast gleich schweren Metalle Gold, Quecksilber und Blei an, so ergeben sich die Verhältnisse: $\frac{z_{\text{Hg}}}{z_{\text{Au}}} = 0,43$, $\frac{z_{\text{Pb}}}{z_{\text{Au}}} = 0,56$; also auch hier für das zweiwertige Quecksilber ungefähr eine Elektronenzahl

1) N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **46**. S. 680. 1934.

2) H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV, 2, S. 522, Gl. (36,8).

3) Vgl. auch H. Jones, Proc. Roy. Soc. A **147**. S. 396. 1934.

von 0,4 pro Atom, während sie für Blei größer herauskommt. Daß sie für dieses Metall von dem aus der freien Weglänge bestimmten Wert $z_{\text{Pb}} = 1,0$ so stark abweicht, ist kaum verwunderlich, da die zugrunde gelegten Annahmen für das sicher sehr komplizierte Energiespektrum des Bleies kaum zutreffen dürften.

Nach Mott¹⁾ bietet sich über die atomare Widerstandserhöhung von Mischkristallen eine zweite Möglichkeit, die Elektronenzahlen zweier Metalle zu vergleichen. Nach Nordheim²⁾ wird der die freie Weglänge (für den reinen Legierungswiderstand!) bedingende Streuquerschnitt symmetrisch in beiden Komponenten, so daß die atomare Widerstandserhöhung für 1% M_1 in M_2 bzw. 1% M_2 in M_1 gleich werden sollte, wenn auch die Elektronenzahlen gleich bleiben. Mott setzt daher die entsprechenden Relaxationszeiten $\tau = \frac{l}{v} \sim \frac{l}{K}$ für ein- und zweiwertige Metalle an-

genähert gleich: $\tau_{12} = \tau_{21}$. Er erhält damit wegen $\sigma_L = \frac{e^2 N_e \tau}{m}$

somit die Beziehung: $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{21}} = \frac{z_1}{z_2}$, wenn er von der Verschiedenheit der Atomvolumina absieht. Damit berechnet sich aus den gemessenen atomaren Widerstandserhöhungen von $0,64 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm für 1% Cd in Au und $1,8 \cdot 10^{-6}$ für 1% Au in Cd das Verhältnis $\frac{z_{\text{Cd}}}{z_{\text{Au}}} = 0,35$. Für das Paar Mg und Ag ergibt sich fast derselbe

Wert, d. h. auch hieraus geht eindeutig hervor, daß die Zahl der freien Elektronen für zweiwertige Metalle sicher bedeutend kleiner ist als 1. Den angeführten Zahlen darf man wegen der Unsicherheit der Annahmen allerdings kaum eine größere Genauigkeit als $0,35 \pm 0,1$ zuschreiben. Immerhin kann man sagen, daß diese Mottschen Resultate in Anbetracht der sehr unsicheren Abschätzungen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem z -Wert von Cd stehen, der sich aus der direkt gemessenen freien Weglänge berechnet.

Wesentlich für die obigen Betrachtungen war die Tatsache, daß in ihnen nur die Leitfähigkeitsgleichung selbst zur Abschätzung von z verwandt wurde, so daß die Definition der Mottschen Elektronenzahl sicher dieselbe ist, wie sie in der vorliegenden Untersuchung zur Berechnung verwandt wurde. Bedeutend schwieriger ist es, den Begriff der „Zahl der freien Elektronen“ auch für andere Effekte einzuführen. Bekanntlich liefert z. B. die Sommerfeldsche

1) N. F. Mott, a. a. O.

2) L. Nordheim, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 641. 1931.

Theorie für den Hallkoeffizienten die einfache Gleichung $R = \frac{1}{en}$. Diese gilt auch unter Berücksichtigung der Bindung für ein sehr schwach besetztes Energieband, während sich für einen fast voll besetzten Streifen das Vorzeichen umkehrt (anomaler Halleffekt), so daß die hier eingehende Zahl n der Elektronen ganz stark von der Art der Besetzung der Energiezonen abhängt. Hat man nun, wie es für zweiwertige Metalle wegen des Vorhandenseins einer Leitfähigkeit anzunehmen ist, eine Überlappung der höchsten besetzten Energiezonen, so können sich die Anteile der fast besetzten inneren und der gering besetzten zweiten Zone im Halleffekt angenähert kompensieren, während sie in der Leitfähigkeit zu addieren sind, so daß man in keiner Weise erwarten darf, aus dem Halleffekt eines zweiwertigen Metalles nach der einfachen Sommerfeldschen Gleichung die Zahl der freien Leitungselektronen berechnen zu können.

Ein sehr kleiner Hallkoeffizient, wie er für Blei gefunden wurde, deutet nach Bethe auf ein etwa halb besetztes Energieband gleichviel Elektronen und Löcher). Dieses Resultat steht im Einklang mit der Tatsache, daß auch die Thermokraft dieses Metalles außerordentlich klein ist, da sich auch das Vorzeichen dieses Effektes bei fast besetztem Streifen umkehrt. Allerdings läßt sich ein halb besetztes Energieband schwer in Einklang bringen mit der Tatsache, daß sich aus der gemessenen freien Weglänge nur ein Leitungselektron pro Atom berechnet. Vielleicht darf man eher annehmen, daß die beiden s -Elektronen ein Energieband gerade ausfüllen, während sich die Zonen für die beiden p -Elektronen stark überlappen, so daß einerseits gerade ein freies Leitungselektron resultiert, während sich die Anteile der Zonen am Halleffekt und an der Thermokraft gerade etwa kompensieren.

Schließlich sei noch kurz auf eine Arbeit von Ş. Țițeica¹⁾ eingegangen, dessen Theorie der Widerstandsänderung im Magnetfeld gestattet, aus dem Beginn der Gültigkeit des linearen Gesetzes die Zahl der Elektronen abzuschätzen. Da nach den Messungen von Kapitza²⁾ für Cd ähnlich wie für Bi das lineare Gesetz schon bei verhältnismäßig kleinen Feldern einsetzt, ergibt sich nach Țițeica für Cd eine ähnlich kleine Zahl freier Elektronen, wie sie für Bi aus verschiedenen anderen Untersuchungen als sicher angenommen werden kann. Dieser Schluß dürfte durch die vorliegende Untersuchung experimentell widerlegt sein. Bei einer Elektronenzahl von größenordnungsmäßig 1 pro Atom sollte nach Țițeica das lineare

1) Ş. Țițeica, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 129. 1935.

2) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London 123. S. 292. 1929.

Gesetz erst bei einer Feldstärke von etwa 10^6 Gauss einsetzen, während aus den Messungen von Kapitza hervorgeht, daß die kritische Feldstärke, z. B. für Silber, zwischen 10^6 und 10^7 Gauss liegt, so daß auch für dieses Metall nach Titeica eine bedeutend kleinere Elektronenzahl anzunehmen wäre. An der Tatsache, daß die Zahl der freien Elektronen in Silber größenordnungsmäßig gleich der Zahl der Atome ist, dürfte jedoch heute nicht mehr zu zweifeln sein, so daß auch für dieses Metall trotz der recht unsicheren Abschätzungen eine klare Diskrepanz zwischen der diskutierten Folgerung der Titeicaschen Theorie und den Meßergebnissen von Kapitza besteht.

Zusammenfassung

Aus Widerstandsmessungen an dünnen Drähten bei tiefen Temperaturen ergibt sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei 0°C für Blei zu 63 ÅE und für Cadmium zu 292 ÅE. Unter der Annahme der Gültigkeit der Sommerfeld-Betheschen Leitfähigkeitsformel berechnen sich daraus die entsprechenden Zahlen der freien Elektronen pro Atom zu 1,0 bzw. $\frac{1}{3}$. Der letzte Wert stimmt gut mit Abschätzungen von N. F. Mott überein. Verschiedene Möglichkeiten, diese Zahlen aus anderen Effekten zu bestimmen, werden kurz diskutiert.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eucken, fühle ich mich für die Anregung und starke Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität,
Oktober 1936.

(Eingegangen 22. Dezember 1936)

**Beitrag zur Untersuchung des Zusammenhanges
der bei Biegungsschwingungen an rechteckigen
und quadratischen Platten beobachteten Staubfiguren**

Von Bohuslav Pavlík

(Mit 16 Figuren)

Schon E. F. F. Chladni¹⁾ hat die Biegungsschwingungen bei quadratischen und auch bei rechteckigen Platten experimentell untersucht. In theoretischen Erwägungen über die quadratischen Platten hat W. Ritz^{2), 3)} die Lösung der Differentialgleichung der Bewegung unter den zugehörigen Randbedingungen auf die Aufgabe zurückgeführt, das Integral

$$J = \iint \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right)^2 - 2(1 - \sigma) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] dx dy$$

unter der Bedingung, daß

$$\iint w^2 dx dy$$

eine gegebene Größe ist, zu einem Minimum zu machen. Ritz setzt die gesuchte Funktion w in Form einer Reihenentwicklung nach Eigenfunktionen u_m freischwingender Stäbe an, deren Länge der Länge der Plattenkante, nämlich zwei Einheiten ist. Nach der Behauptung von Ritz, daß die Lösung für rechteckige Platten die Form

$$u_m \left(\frac{x}{a} \right) u_n \left(\frac{y}{b} \right) \pm u_n \left(\frac{x}{a} \right) u_m \left(\frac{y}{b} \right)$$

haben soll, hat Fr. E. Goldmann⁴⁾ das Problem für dieselben theoretisch gelöst. Sie wählte als Grundfunktionen für die Entwicklung von w die Eigenfunktionen der Stäbe von beliebiger Länge $2a$. E. Goldmann fand, daß die Klangfiguren bei rechteckigen Platten *genau* den Typus der Figuren einer *quadratischen* Platte haben sollen. Dies ist aber im Widerspruch mit den Chladnischen Figuren z. B. 170a, 174c, 163a, 176a, 172a, 171a. H. Doerffler⁵⁾ hat den Übergang von Biegungswellen und Transversalwellen an piezoelektrisch angeregten streifenförmigen Quarzplatten untersucht. Die Arbeit enthält die photographischen Aufnahmen der Staubfiguren, in denen die Knotenlinien nur die Parallelen zu der kürzeren Seite sind. C. Zeissig⁶⁾ hat denjenigen Fall der rechteckigen Platte untersucht, wenn die Punkte der zwei

gegenüberliegenden Kanten an transversalen Verschiebungen verhindert sind, aber Drehungen der Platte um diese Kanten stattfinden können und die beiden anderen Gegenkanten frei sind. Bei der experimentellen Untersuchung der Biegungsschwingungen an magnetostruktiv erregten Stahlplatten mit freien Rändern zeigte sich, daß die Goldmannsche Anwendung der Ritzschen Methode für die rechteckige Platte nicht richtig sein kann. In einer Abhandlung⁷⁾ habe ich gezeigt, wie die Ritzsche Methode verwendet werden muß, um die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen in Einklang zu bringen. Ich habe gezeigt, daß die Knotenlinien bei der rechteckigen Platte in erster Näherung Parallelen zu der einen oder der anderen Kante der Platte sein müssen. Das Knotenliniensystem bei der quadratischen Platte wurde für verschiedene Eigenfrequenzen von W. Ritz²⁾ berechnet. Die Staubfiguren, die ungleichen Indizes von derselben Parität entsprechen, würden also bei rechteckigen Platten ganz verschieden sein. Es wäre also noch der Übergang des Knotenliniensystems einer rechteckigen Platte in das einer quadratischen Platte bei Verkürzung der längeren Kante der Platte zu untersuchen. Dies ist die zu lösende Aufgabe in der vorliegenden Arbeit.

Theoretische Erwägungen

In der vorher angeführten Arbeit⁷⁾ habe ich die rechteckige Platte von den Kantenlängen $2a$ und $2b$ als Spezialfall einer parallelogrammartigen Platte (für $\alpha = 90^\circ$) behandelt. Aber wir können auch direkt wie E. Goldmann das Problem behandeln. Wir wählen ein rechtwinkliges Koordinatensystem X, Y , dessen X -Achse durch das Zentrum der Mittelebene der Platte parallel zu der längeren Seitenkante $2a$ geht; dann führen wir neue Variable

$$\frac{x}{a} = u, \quad \frac{y}{b} = v$$

ein. Das Ritzsche Integral

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} W = \iint \left\{ \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right)^2 \right. \\ \left. - 2(1 - \sigma) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] - \lambda w^2 \right\} dx dy, \end{aligned} \right.$$

das zu einem Minimum gemacht werden soll, kann unter der Annahme für die Amplitude

$$(2) \quad w = \sum A_{mn} U_m(u) U_n(v)$$

in den neuen Variablen in der Form

$$(3) \quad W = \sum_{m,n} \left(\beta_{mn}^2 A_{mn}^2 + 2 A_{mn} \sum_{p,q} \gamma_{mn}^{pq} A_{pq} \right)$$

geschrieben werden. U_m bzw. U_n sind die Eigenfunktionen der Stäbe von beliebiger Länge $2a$

$$U_m = \frac{\sin \Re_m \frac{x}{a} \sinh \Re_m + \sinh \Re_m \frac{x}{a} \sin \Re_m}{\sqrt{a (\sinh^2 \Re_m - \sin^2 \Re_m)}} \quad \text{für ungerade } m,$$

$$U_m = \frac{\cos \Re_m \frac{x}{a} \cosh \Re_m + \cosh \Re_m \frac{x}{a} \cos \Re_m}{\sqrt{a (\cosh^2 \Re_m + \cos^2 \Re_m)}} \quad \text{für gerade } m,$$

wobei \Re_m die Wurzel der Gleichung

$$\operatorname{tg} \Re_m = \pm \operatorname{tgh} \Re_m$$

ist. Weiter ist

$$(4) \quad \beta_{mn}^{mn} = \frac{1}{b^4} \left\{ \frac{\Re_m^4}{k^4} + \Re_n^4 + \frac{2}{k^2} [\sigma \omega_{mn} \omega_{nn} + (1 - \sigma) \alpha_{mn} \alpha_{nn}] \right\} - \lambda,$$

$$(5) \quad \gamma_{mn}^{pq} = \frac{1}{k^2 b^4} \{ \sigma (\omega_{mp} \omega_{qn} + \omega_{pn} \omega_{mq}) + 2(1 - \sigma) \alpha_{mp} \alpha_{nq} \}.$$

k wird durch die Beziehung $a = kb$ festgestellt.

$$\omega_{mn}, \quad \omega_{nn}, \quad \alpha_{mn} \quad \text{und} \quad \alpha_{nn}$$

haben dieselbe Bedeutung wie in der Ritzschen Arbeit. Die Gl.(4), die zur Berechnung der zugehörigen Eigenfrequenz in erster Näherung dient, stimmt mit der Goldmannschen nicht überein [Näheres⁷⁾]. E. Goldmann berücksichtigt bei den rechteckigen Platten dieselben Symmetrien wie bei der quadratischen Platte und nimmt die Amplitude in der Form

$$(6) \quad w = \sum A_{mn} [U_m(u) U_n(v) \pm U_n(u) U_m(v)]$$

an; sie unterscheidet symmetrische und antisymmetrische Schwingungen und berücksichtigt, ob m und n beide gerade oder beide ungerade Zahlen sind. Sie nimmt keine Rücksicht auf den Fall, wenn eine der Zahlen m und n gerade und die andere ungerade ist. Es ist also ganz begreiflich, daß E. Goldmann gefunden hat, daß die Staubfiguren bei der rechteckigen Platte gerade den Typus der Figuren einer quadratischen Platte haben sollen. Dies ist nur richtig, wie aus meiner Rechnung hervorgeht, wenn $m = n$ ist. Die Annahme (6) ist wegen der Plattenform nicht zulässig. Die richtige Annahme ist also die Annahme (2).

Da das Integral W , das nach Gl. (3) eine quadratische Form der A_{mn} ist, ein Minimum werden soll, müssen alle ihre partiellen Ableitungen nach den A_{mn} verschwinden. Wir bekommen für die A_{mn} so viel Gleichungen, wie die Anzahl der Glieder beträgt, mit denen

wir uns bei der Reihenentwicklung für w begnügen. Durch geeignete Wahl der Grundfunktionen wird die Lösung dieser Gleichungen vereinfacht. Das zu bestimmende λ , das mit der Frequenz durch die Gleichung

$$(7) \quad \lambda = \frac{12\pi^2 \nu^2 (1 - \sigma^2) \varrho}{E h^2}$$

verbunden ist, erscheint nur in den Diagonalgliedern, und die Diagonalglieder wachsen bedeutend rascher mit dem Index als die anderen. Man kann also das Ritzsche Näherungsverfahren sehr gut verwenden.

Würde meine Anwendung der Ritzschen Methode für die rechteckige Platte richtig sein, so muß man die Ritzschen Ergebnisse für die quadratische Platte ohne irgendwelche Supposition auf Grund der Symmetrie der Platte über die A_{mn} als Spezialfall der rechteckigen Platte für $k = 1$ bekommen. Wenn $k \rightarrow 1$, geht aus Gl. (4) hervor, daß β_{mn}^{mn} und β_{nm}^{nm} sich einander nähern. Allgemein — also auch für $k = 1$ — gilt $\gamma_{mn}^{nm} = \gamma_{nm}^{mn}$. Der Einfachheit halber nimmt man $b = 1$ an. Die Differenz der beiden λ , die man aus den Gleichungen $\beta_{mn}^{mn} = 0$ und $\beta_{nm}^{nm} = 0$ bekommt ($m \neq n$), nähert sich der Null, wenn k gegen Eins konvergiert. Bei der Berechnung der A_{mn} und A_{nm} muß man in diesem Falle in der zugehörigen Determinante auch die benachbarten Glieder ihrer Größe halber berücksichtigen. In erster Näherung beschränken wir uns auf das System von Gleichungen

$$(8) \quad \begin{cases} \beta_{mn}^{mn} A_{mn} + \gamma_{nm}^{nm} A_{nm} = 0, \\ \gamma_{mn}^{nm} A_{mn} + \beta_{nm}^{nm} A_{nm} = 0. \end{cases}$$

Die Determinante dieses Systems soll gleich Null sein. Setzt man für β_{mn}^{mn} , β_{nm}^{nm} , γ_{mn}^{nm} und γ_{nm}^{mn} in diese Determinante ein, bekommt man (für $m \neq n$ und m und n gleicher Parität)

$$\lambda = \Re_m^4 + \Re_n^4 + \sigma [2\omega_{mn} \omega_{nn} \pm \omega_{mn}^2 \pm \omega_{nn}^2] + 2(1 - \sigma) [\alpha_{mn} \alpha_{nn} \pm \alpha_{mn}^2],$$

was mit der Ritzschen Gl. (57) übereinstimmt. Für $m = n$ geht aus Gl. (4) in Übereinstimmung mit der Ritzschen Gl. (58)

$$\lambda = 2\Re_m^4 + 2\sigma \omega_{mm}^2 + 2(1 - \sigma) \alpha_{mm}^2$$

hervor. Im ersteren Falle ($m \neq n$) bekommt man aus (8)

$$A_{mn} : A_{nm} = - \frac{\gamma_{mn}^{nm}}{(\beta_{mn}^{mn})_{\lambda = \lambda_{1,2}}} = - \frac{\sigma (\omega_{mn}^2 + \omega_{nn}^2) + 2(1 - \sigma) \alpha_{mn}^2}{\mp \sigma (\omega_{mn}^2 + \omega_{nn}^2) \mp 2(1 - \sigma) \alpha_{mn}^2} = \pm 1.$$

Dies wurde von Ritz in seiner Arbeit als eine aus der Symmetrie der Lösung hervorgehende Voraussetzung (S. 763) benutzt. Wenn m und n verschiedener Parität sind, sind ω_{mn} und α_{mn} gleich Null. Die Gl. (8) sind für die Wurzel der Gleichung $\beta_{mn}^{mn} = 0$ identisch erfüllt. Dieser Fall entspricht den Ritzschen Doppeltönen. „Für die Doppeltöne (Ritz, S. 774) wären an und für sich unendlich viele Figuren möglich. Den Ausdrücken

$$u_m(x)u_n(y) \pm u_n(x)u_m(y) \quad \left(\text{d. i. } \frac{A_{mn}}{A_{nm}} = \pm 1 \right)$$

entsprechen hier zwei Figuren, die auseinander durch Drehung um 90° entstehen, den einzelnen Schwingungen $u_m(x)$, $u_n(y)$ Linien, die angenähert parallel zu den Seiten verlaufen, und deren Lage den Wurzeln von $u_m(x) = 0$ bzw. $u_n(y) = 0$ entspricht.“ Aus der durchgeführten Erwägung ist ersichtlich, denn es gibt keine Unstetigkeit in der Abhängigkeit von k , daß der Übergang der Staubfiguren bei rechteckigen Platten in diejenigen bei quadratischen Platten ganz stetig ist, wenn die längere Seitenkante auf die Länge der anderen stetig verkürzt wird. Dies kann man rechnerisch und auch experimentell näher verfolgen.

Numerisch führen wir die Rechnung für zwei Platten von Abmessungen

$$\text{I. } 2a = 1,0434 \text{ cm, } 2b = 1,0013 \text{ cm, } 2h = 0,0987 \text{ cm;}$$

$$\text{II. } 2a = 1,0738 \text{ cm, } 2b = 1,0006 \text{ cm, } 2h = 0,0845 \text{ cm,}$$

$$\sigma = 0,25, \quad \rho = 7,665 \text{ g/cm}^3$$

durch.

Beide Platten sind streng genommen rechteckige Platten; doch können wir sagen, daß sie Quadrate sind — die erste auf ungefähr 4% genau, die zweite auf ungefähr $7,4\%$.

Durch das Ritzsche Näherungsverfahren bekommt man für beide Platten folgende Ergebnisse:

$$1. \quad \text{I. } \lambda = 166,6$$

$$w = \underline{U_1 V_1} + 0,050 U_3 V_1 + 0,045 U_1 V_3 - 0,012 U_3 V_3 \\ - 0,0064 U_5 V_1 - 0,0055 U_1 V_5 + 0,0034 U_5 V_3 + 0,0032 U_3 V_5 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 157,5$$

$$w = \underline{U_1 V_1} + 0,052 U_3 V_1 + 0,043 U_1 V_3 - 0,012 U_3 V_3 \\ - 0,0067 U_5 V_1 - 0,0052 U_1 V_5 + 0,0034 U_5 V_3 + 0,0031 U_3 V_5 + \dots$$

Das Knotenliniensystem ist hier von derselben Form wie bei der quadratischen Platte [R*), Fig. 1] (Fig. 1).



Fig. 1. Staubfiguren 1a, 1b, 1c

2. I. $\lambda = 364,6$

$$w = \frac{U_2 V_0}{2} - 0,66 U_0 V_2 - 0,0043 U_2 V_2 - 0,011 U_4 V_0 \\ + 0,013 U_0 V_4 - 0,0034 U_4 V_2 + 0,0045 U_2 V_4 + 0,00077 U_4 V_4 + \dots$$

II. $\lambda = 338,8$

$$w = \frac{U_2 V_0}{2} - 0,44 U_0 V_2 - 0,013 U_2 V_2 + 0,0075 U_4 V_0 \\ + 0,013 U_0 V_4 - 0,00030 U_4 V_2 + 0,0043 U_2 V_4 + 0,00023 U_4 V_4 + \dots$$

Könnte man die Gleichung des Knotenliniensystems in der Form $U_2 V_0 = 0$ schreiben, so würden die Knotenlinien in zwei Parallele zum kürzeren Seitenpaar übergehen. Bei $U_2 V_0 - U_0 V_2 = 0$ dagegen würden sie, wie bei der quadratischen Platte, Diagonalen in dem Rechteck (R Fig. 19) werden. Weil aber der Koeffizient des zweiten Gliedes nicht eins ist, so muß die Gestalt der Knotenlinien zwischen den beiden Grenzfällen liegen. Das Knotenliniensystem soll sich hier bei der Platte I dem Knotenliniensystem bei der quadratischen Platte mehr nähern als bei der Platte II (Fig. 2).

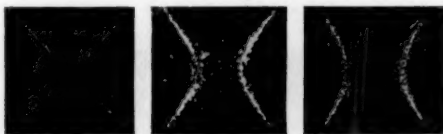


Fig. 2. Staubfiguren 2a, 2b, 2c

3. I. $\lambda = 547,7$

$$w = 0,66 U_2 V_0 + \frac{U_0 V_2}{2} - 0,022 U_2 V_2 + 0,016 U_4 V_0 \\ + 0,0090 U_0 V_4 + 0,0046 U_4 V_2 + 0,0027 U_2 V_4 + 0,00038 U_4 V_4 + \dots$$

II. $\lambda = 532,8$

$$w = 0,50 U_2 V_0 + \frac{U_0 V_2}{2} - 0,028 U_2 V_2 + 0,017 U_4 V_0 \\ + 0,0064 U_0 V_4 + 0,0051 U_4 V_2 + 0,0019 U_2 V_4 - 0,000097 U_4 V_4 + \dots$$

*) R bezieht sich auf die Ritzsche Arbeit 2.

Würde die Gleichung des Knotenliniensystems $U_0 V_3 = 0$ sein, so würden die Knotenlinien in zwei Parallele zum längeren Seitenpaar übergehen. Würde die Gleichung dagegen $U_2 V_0 + U_0 V_2 = 0$, so hätten die Knotenlinien dieselbe Form wie bei der quadratischen Platte (R Fig. 10). Je mehr sich das Rechteck dem Quadrate nähert, desto mehr sind auch die in Betracht kommenden Parallelen gekrümmt (Fig. 3).



Fig. 3. Staubfiguren 3a, 3b, 3c

$$4. \quad \text{I. } \lambda = 1134$$

$$w = \frac{U_2 V_1}{2} - 0,066 U_0 V_3 + 0,083 U_2 V_3 \\ + 0,042 U_4 V_1 + 0,0094 U_0 V_5 - 0,016 U_4 V_3 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 1048$$

$$w = \frac{U_2 V_1}{2} - 0,061 U_0 V_3 + 0,081 U_2 V_3 \\ + 0,044 U_4 V_1 + 0,0089 U_0 V_5 - 0,016 U_4 V_3 + \dots$$

Die Knotenlinien sollen hier zwei Parallele zu der kürzeren und eine zu der längeren Seite sein. Bei der quadratischen Platte, deren beide Kanten gleich groß sind, entspricht dieser Schwingungsart dieselbe Staubfigur oder die Staubfigur R Fig. 26 (bei der quadratischen Platte ein Doppelton) (Fig. 4).

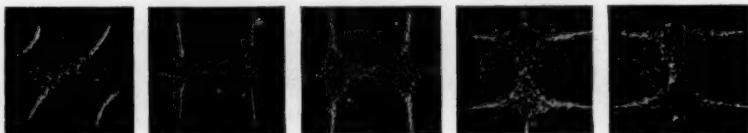


Fig. 4. Staubfiguren 4a, 4b, 4c, 5b, 5c

$$5. \quad \text{I. } \lambda = 1213$$

$$w = \frac{U_1 V_2}{2} - 0,088 U_3 V_0 + 0,082 U_3 V_2 \\ + 0,036 U_1 V_4 + 0,011 U_5 V_0 - 0,015 U_3 V_4 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 1173$$

$$w = \frac{U_1 V_2}{2} - 0,098 U_3 V_0 + 0,084 U_3 V_2 \\ + 0,034 U_1 V_4 + 0,012 U_5 V_0 - 0,014 U_3 V_4 + \dots$$

Das Knotenliniensystem soll hier in erster Näherung eine der möglichen Formen (R Fig. 25) der Knotenlinien bei der quadratischen Platte haben (Fig. 4).

$$6. \quad \text{I. } \lambda = 3205$$

$$w = 0,094 U_1 V_2 + \underline{U_3 V_0} - 0,024 U_3 V_2 + 0,028 U_1 V_4 + 0,010 U_3 V_4 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 2860$$

$$w = 0,11 U_1 V_2 + \underline{U_3 V_0} - 0,024 U_3 V_2 + 0,026 U_1 V_4 + 0,010 U_3 V_4 + \dots$$

Das Knotenliniensystem besteht in diesem Falle aus drei Parallelen zur kürzeren Kante; dies ist auch eine der möglichen Formen bei der quadratischen Platte (R Fig. 27) (Fig. 5).



Fig. 5. Staubfiguren 6b, 6c, 5a, 8b, 8c

$$7. \quad \text{I. } \lambda = 3827$$

$$w = 0,016 U_2 V_0 + 0,016 U_0 V_2 + \underline{U_2 V_2} - 0,026 U_4 V_0 \\ - 0,021 U_0 V_4 + 0,10 U_4 V_2 + 0,096 U_2 V_4 - 0,024 U_4 V_4 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 3666$$

$$w = 0,015 U_2 V_0 + 0,016 U_0 V_2 + \underline{U_2 V_2} - 0,029 U_4 V_0 \\ - 0,019 U_0 V_4 + 0,11 U_4 V_2 + 0,095 U_2 V_4 - 0,024 U_4 V_4 + \dots$$

Bei dieser Schwingungsart sind die Knotenlinien zwei Parallelele zu der kürzeren und zwei Parallelele zu der längeren Seitenkante wie bei der quadratischen Platte (R Fig. 11) (Fig. 6).



Fig. 6. Staubfiguren 6a, 7b, 7c

$$8. \quad \text{I. } \lambda = 3772$$

$$w = 0,070 U_2 V_1 + \underline{U_0 V_3} - 0,024 U_2 V_3 + 0,035 U_4 V_1 + 0,011 U_4 V_3 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 3780$$

$$w = 0,064 U_2 V_1 + \underline{U_0 V_3} - 0,024 U_2 V_3 + 0,038 U_4 V_1 + 0,011 U_4 V_3 + \dots$$

Diese Staubfigur, bestehend aus drei Parallelen zu der längeren Seite, soll hier ähnlich sein einer der möglichen Staubfiguren bei der quadratischen Platte (*R* Fig. 27) (Fig. 5).

9. I. $\lambda = 4515$

$$w = -0,020 U_1 V_1 + \underline{U_3 V_1} - 0,64 U_1 V_3 + 0,029 U_3 V_3 \\ + 0,010 U_5 V_1 + 0,0099 U_1 V_5 - 0,0047 U_5 V_3 - 0,0053 U_3 V_5 + \dots$$

II. $\lambda = 4090$

$$w = -0,059 U_1 V_1 + \underline{U_3 V_1} - 0,44 U_1 V_3 + 0,083 U_3 V_3 \\ + 0,032 U_5 V_1 + 0,025 U_1 V_5 - 0,015 U_5 V_3 - 0,014 U_3 V_5 + \dots$$

Würde die Gleichung der Staubfigur $U_3 V_1 = 0$ sein, so würden die Knotenlinien drei Parallele zu der kürzeren und eine zu der längeren Kante sein; würde die Gleichung $U_3 V_1 - U_1 V_3 = 0$, wie bei dem Quadrate (*R* Fig. 7), so würden die Diagonalen und die Symmetrieachsen der Kanten die Knotenlinien sein. In unserem Falle soll die Gestalt der Knotenlinien zwischen den beiden Grenzfällen liegen (Fig. 7).

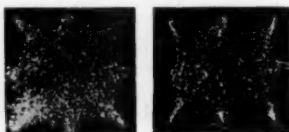


Fig. 7. Staubfiguren 7a, 9c

10. I. $\lambda = 5578$

$$w = -0,074 U_1 V_1 + 0,65 U_3 V_1 + \underline{U_1 V_3} + 0,15 U_3 V_3 \\ + 0,052 U_5 V_1 + 0,043 U_1 V_5 - 0,025 U_5 V_3 - 0,023 U_3 V_5 + \dots$$

II. $\lambda = 5491$

$$w = -0,074 U_1 V_1 + 0,65 U_3 V_1 + \underline{U_1 V_3} + 0,15 U_3 V_3 \\ + 0,056 U_5 V_1 + 0,041 U_1 V_5 - 0,025 U_5 V_3 - 0,022 U_3 V_5 + \dots$$

Die Staubfigur soll hier eine Form haben, die den Übergang von $U_1 V_3 = 0$ zu $U_3 V_1 + U_1 V_3 = 0$ (*R* Fig. 2) darstellt (Fig. 8).



Fig. 8. Staubfiguren 8a, 10b, 10c

11. I. $\lambda = 10436$

$$w = -0,094 U_1 V_2 + 0,028 U_3 V_0 + \underline{U_3 V_2} - 0,16 U_1 V_4 \\ - 0,010 U_5 V_0 + 0,13 U_3 V_4 + 0,085 U_5 V_2 - 0,024 U_5 V_4 + \dots$$

II. $\lambda = 9742$

$$w = -0,095 U_1 V_2 + 0,027 U_3 V_0 + \underline{U_3 V_2} - 0,14 U_1 V_4 \\ - 0,011 U_5 V_0 + 0,13 U_3 V_4 + 0,088 U_5 V_2 - 0,024 U_5 V_4 + \dots$$

Die Staubfigur soll hier aus drei Parallelen zu der kürzeren und zwei zu der längeren Seitenkante bestehen (R Fig. 29) (Fig. 9).

12. I. $\lambda = 11150$

$$w = -0,091 U_2 V_1 + 0,027 U_0 V_3 + \underline{U_2 V_3} \\ - 0,28 U_4 V_1 - 0,0084 U_0 V_5 + 0,14 U_4 V_3 + \dots$$

II. $\lambda = 10650$

$$w = -0,090 U_2 V_1 + 0,027 U_0 V_3 + \underline{U_2 V_3} \\ - 0,34 U_4 V_1 - 0,0078 U_0 V_5 + 0,14 U_4 V_3 + \dots$$

Bei dieser Schwingungsart gibt es zwei Parallele zu der kürzeren und drei zu der längeren Seite als Knotenlinien (Fig. 9).



Fig. 9. Staubfiguren 9a, 11b, 11c, 12b

13. I. $\lambda = 12210$

$$w = -0,016 U_0 V_2 + 0,029 U_2 V_2 + \underline{U_4 V_0} \\ - 0,19 U_0 V_4 - 0,030 U_4 V_2 + 0,032 U_2 V_4 + 0,015 U_4 V_4 + \dots$$

II. $\lambda = 10920$

$$w = -0,017 U_0 V_2 + 0,031 U_2 V_2 + \underline{U_4 V_0} \\ - 0,11 U_0 V_4 - 0,030 U_4 V_2 + 0,029 U_2 V_4 + 0,015 U_4 V_4 + \dots$$

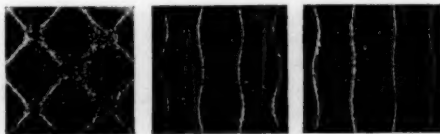


Fig. 10. Staubfiguren 10a, 13b, 13c

Die Knotenlinien sollen hier vier Parallele zu der kürzeren Seitenkante sein; die Verzerrung durch das zweite Glied (vgl. R Fig. 20) ist klein, soll aber bemerkbar sein (Fig. 10).

$$14. \quad \text{I. } \lambda = 14540$$

$$w = -0,013 U_2 V_0 + 0,022 U_2 V_2 + 0,20 U_4 V_0 + \underline{U_0 V_4} \\ + 0,044 U_4 V_2 - 0,031 U_2 V_4 + 0,015 U_4 V_4 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 14580$$

$$w = -0,013 U_2 V_0 + 0,020 U_2 V_2 + 0,12 U_4 V_0 + \underline{U_0 V_4} \\ + 0,051 U_4 V_2 - 0,031 U_2 V_4 + 0,016 U_4 V_4 + \dots$$

Die Staubfigur soll hier durch vier Parallelen zu der längeren Kante, die den Anlauf zu der Ritzschen Fig. 12 zeigen, gebildet werden (Fig. 11).

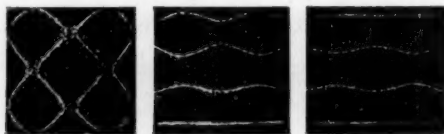


Fig. 11. Staubfiguren 11a, 14b, 15c

$$15. \quad \text{I. } \lambda = 15410$$

$$w = -0,042 U_2 V_1 - 0,035 U_0 V_3 \\ + 0,35 U_2 U_3 + \underline{U_4 V_1} - 0,035 U_0 V_5 + 0,0016 U_4 V_3 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 13910$$

$$w = -0,044 U_2 V_1 - 0,038 U_0 V_3 \\ + 0,48 U_2 V_3 + \underline{U_4 V_1} - 0,031 U_0 V_5 + 0,0015 U_4 V_3 + \dots$$

Die Staubfigur soll aus vier Parallelen zu der kürzeren und einer zu der längeren Kante sein (R Fig. 31) (Fig. 12).

$$16. \quad \text{I. } \lambda = 17620$$

$$w = -0,037 U_1 V_2 - 0,028 U_3 V_0 \\ + 0,19 U_3 V_2 + \underline{U_1 V_4} - 0,053 U_5 V_0 + 0,0018 U_3 V_4 + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 17500$$

$$w = -0,035 U_1 V_2 - 0,026 U_3 V_0 \\ + 0,16 U_3 V_2 + \underline{U_1 V_4} - 0,064 U_5 V_0 + 0,0016 U_3 V_4 + \dots$$

Die Staubfigur soll aus einer Parallele zu der kürzeren und vier zu der längeren Kante sein (R Fig. 31) (Fig. 12).

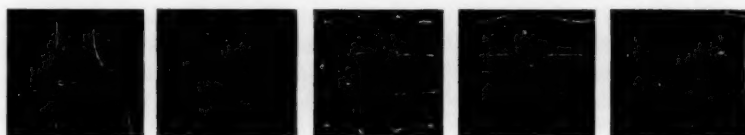


Fig. 12. Staubfiguren 15b, 14c, 12a, 16b, 16c

17. I. $\lambda = 21710$

$$w = 0,013 U_1 V_1 - 0,098 U_3 V_1 - 0,10 U_1 V_3 + \frac{U_3 V_3}{\dots} - 0,097 U_5 V_1 - 0,071 U_1 V_5 + 0,15 U_5 V_3 + 0,14 U_3 V_5 + \dots$$

II. $\lambda = 20580$

$$w = 0,013 U_1 V_1 - 0,098 U_3 V_1 - 0,10 U_1 V_3 + \frac{U_3 V_3}{\dots} - 0,11 U_5 V_1 - 0,064 U_1 V_5 + 0,15 U_5 V_3 + 0,14 U_3 V_5 + \dots$$

Das Knotenliniensystem soll hier durch drei Parallele zu beiden Kanten — ähnlich wie bei einer quadratischen Platte (R Fig. 3) — gebildet werden (Fig. 13).



Fig. 13. Staubfiguren 13a, 17b, 17c

18. I. $\lambda = 24610$

$$w = \dots + \frac{U_4 V_2}{\dots} - 0,65 U_2 V_4 + \dots$$

II. $\lambda = 22550$

$$w = \dots + \frac{U_4 V_2}{\dots} - 0,44 U_2 V_4 + \dots$$



Fig. 14. Staubfiguren 14a, 18b, 18c

Das Knotenliniensystem soll hier die Form zwischen dem Bild, bestehend aus vier Parallelen zu der kürzeren Kante, zwei zu der längeren Kante und der Ritzschen Fig. 21 sein (Fig. 14).

$$19. \quad \text{I. } \lambda = 28560$$

$$w = \dots + 0,65 U_4 V_2 + \underline{U_2 V_4} + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 27810$$

$$w = \dots + 0,65 U_4 V_2 + \underline{U_2 V_4} + \dots$$

Das Knotenliniensystem soll hier einen Übergang zwischen der Staubfigur $U_2 V_4 = 0$ und der Ritzschen Fig. 13 bilden (Fig. 15).

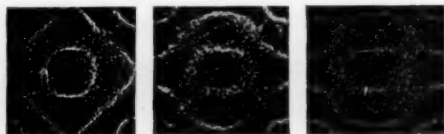


Fig. 15. Staubfiguren 15a, 19b, 19c

$$20. \quad \text{I. } \lambda = 33700$$

$$w = \dots + \underline{U_5 V_0} + \dots$$

$$\text{II. } \lambda = 30040$$

$$w = \dots + \underline{U_5 V_0} + \dots$$

Die Staubfigur soll hier aus fünf Parallelen zu der kürzeren Seitenkante bestehen (R Fig. 35) (Fig. 16).

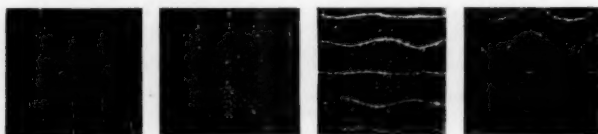


Fig. 16. Staubfiguren 20b, 20c, 16a und $U_0 U_5 = 0$ bei der Platte I

Beobachtungsergebnisse

Um die oben angegebenen theoretischen Ergebnisse zu prüfen, habe ich zwei Platten von oben angegebenen Abmessungen aus

rostfreiem Stahl, und der Vergleichung mit den Staubfiguren bei der quadratischen Platte halber, noch eine Platte von Abmessungen:

$$2a = 0,9990 \text{ cm}, \quad 2b = 0,9983 \text{ cm}, \quad 2h = 0,0952 \text{ cm},$$

die als quadratische Platte mit der Genauigkeit von 0,7% angesehen werden kann, benutzt*). Diese Platten aus rostfreiem Stahl wurden ähnlich wie bei meinen früheren Arbeiten^{7), 8)}, magnetostruktiv erregt. Die Staubfiguren, die ich dabei erhielt, sind in Figg. 1—16 wiedergegeben. In den einzelnen Figuren sind die Staubfiguren bei der quadratischen Platte (Platte III) mit dem Buchstaben a), bei der Platte I mit b) und bei der Platte II mit c) bezeichnet. Um einen Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen zu ermöglichen, wählen wir teils diejenige Frequenz ν_0 und teils dasjenige λ_0 , die dem Knotenlinienkreuz entsprechen (Grundfrequenz), als zugehörige Bezugsgrößen. Für einzelne Schwingungsarten sollen die $\sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda_0}$ in demselben Verhältnis zueinander stehen wie die zugehörigen ν/ν_0 [vgl. Gl. (7)]. So bekommt man folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 1
Platte I

Staubfigur Nr.	Staubfigur**)	λ	$\sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda_0}$	Frequenz in kHz [gemessen***)]	ν/ν_0
1	1/1	166,6	1	31,42	1
2	2/0	364,6	1,48	46,2	1,47
3	0/2	547,7	1,81	57,6	1,83
4	2/1	1134	2,61	78,4	2,49
5	1/2	1213	2,70	79,7	2,54
6	3/0	3205	4,38	118	3,76
7	2/2	3827	4,79	137	4,37
8	0/3	3772	4,76	141	4,50
9	3/1	4515	5,21	—	—
10	1/3	5578	5,78	167	5,31
11	3/2	10440	7,92	212	6,75
12	2/3	11150	8,17	215	6,84
13	4/0	12210	8,56	230	7,31
14	0/4	14540	9,34	250	7,96
15	4/1	15410	9,62	257	8,18
16	1/4	17620	10,3	274	8,71
17	3/3	21710	11,4	295	9,39
18	4/2	24610	12,2	304	9,68
19	2/4	28560	13,1	323	10,3
20	5/0	33700	14,2	363	11,5

*) Nähere Untersuchung der Transversalschwingungen bei quadratischen Platten stammt von A. Lemke (Ann. d. Phys. [4] 86. S. 717. 1928). Diese Arbeit enthält auch Tabellen der ω_{mn} und α_{mn} .

**) Die Ziffer im Zähler gibt die Zahl der zur kleineren Seite der Platte parallel verlaufenden Knotenlinien, die im Nenner die zur längeren Seite.

***) Doppelfrequenz des Senders [Näheres Lit. 7)].

Tabelle 2

Platte II

Staubfigur Nr.	Staubfigur *)	λ	$\sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda_0}$	Frequenz in kHz [gemessen **]	ν/ν_0
1	1/1	157,5	1	25,8	1
2	2/0	388,8	1,47	37,0	1,43
3	0/2	532,8	1,84	47,5	1,84
4	2/1	1050	2,58	63,1	2,44
5	1/2	1173	2,73	69,0	2,68
6	3/0	2860	4,14	105	4,06
7	2/2	3670	4,83	114	4,42
8	0/3	3780	4,90	115	4,47
9	3/1	4090	5,09	122	4,72
10	1/3	5490	5,90	141	5,46
11	3/2	9740	7,86	180	6,97
12	2/3	10650	8,22	—	—
13	4/0	10920	8,34	196	7,59
14	4/1	13910	9,40	216	8,36
15	0/4	14580	9,62	223	8,64
16	1/4	17500	10,5	237	9,18
17	3/3	20580	11,4	254	9,84
18	4/2	22550	12,0	261	10,1
19	2/4	27810	13,3	280	10,9
20	5/0	30040	13,8	304	11,8

Tabelle 3

Quadratische Platte

Staubfigur Nr.	Hauptglied der Reihenentwicklung	λb^4	$\sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda_0}$	Frequenz in kHz [gemessen **]	ν/ν_0
1	$u_1 v_1$	12,43	1	31,74	1
2	$u_2 v_0 - u_0 v_2$	26,40	1,46	46,6	1,47
3	$u_2 v_0 + u_0 v_2$	35,73	1,70	58,6	1,85
4	$u_3 v_1 - u_1 v_3; u_1 v_2$	80,8	2,55	79,8	2,51
5	$u_3 v_0 - u_0 v_3; u_0 v_3$	237,1	4,36	137,4	4,33
6	$u_2 v_2$	266,0	4,63	137,8	4,34
7	$u_3 v_1 - u_1 v_3$	316,1	5,05	149	4,70
8	$u_3 v_1 + u_1 v_3$	378	5,52	167	5,26
9	$u_3 v_2 - u_2 v_3; u_2 v_3$	746	7,75	216	6,81
10	$u_4 v_0 - u_0 v_4$	886	8,45	245	7,73
11	$u_1 v_0 + u_0 v_4$	941	8,71	253	7,97
12	$u_4 v_1 - u_1 v_4; u_1 v_4$	1131	9,54	267	8,41
13	$u_3 v_3$	1554	11,2	296	9,33
14	$u_4 v_2 - u_2 v_4$	1702	11,7	312	9,84
15	$u_4 v_2 + u_2 v_4$	2020	12,7	325	10,2
16	$u_5 v_0 - u_0 v_5; u_0 v_5$	2500	14,2	378	11,9

*) Die Ziffer im Zähler gibt die Zahl der zur kleineren Seite der Platte parallel verlaufenden Knotenlinien, die im Nenner die zur längeren Seite.

**) Doppelfrequenz des Senders [Näheres Lit. 7)].

Die theoretischen Werte für λ für die quadratische Platte sind aus der Ritzschen Arbeit²⁾ entnommen (dabei ist $\sigma = 0,225$). Für

$$E = 19,08 \times 10^{11} \text{ Dyn/cm}^2, \quad \rho = 7,665 \text{ g/cm}^3, \quad \sigma = 0,25$$

bekommt man als Grundfrequenz für die Platte I:

$$\nu_{0,I} = 30,14 \text{ kHz},$$

für die Platte II:

$$\nu_{0,II} = 25,1 \text{ kHz}$$

und für die Platte III („quadratische“ Platte):

$$\nu_{0,III} = 31,7 \text{ kHz}.$$

Man beobachtet eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen. Eine einzige Abweichung der theoretischen von der experimentellen Reihenfolge der Frequenzen bei der Platte I zwischen der 7. und 8. Schwingungsart ist wahrscheinlich dadurch erklärbar, daß die Näherungsformeln für ω_{mn} und α_{mn} mit größerer Genauigkeit als 2% für m und n größer als zwei gelten. Auch der Übergang der Staubfiguren bei den rechteckigen Platten in diejenigen bei der quadratischen Platte ist aus den beigegeführten Figuren sehr gut ersichtlich. Es ist jetzt nicht nur vom theoretischen, sondern auch vom experimentellen Standpunkt begreiflich, warum W. Ritz bei der quadratischen Platte für

$$w = \sum A_{mn} (u_m v_n \pm u_n v_m)$$

gewählt hatte und warum die Goldmannsche Verwendung der Ritzschen Methode für die rechteckigen Platten nicht richtig sein kann.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit habe ich den Übergang der Staubfiguren bei den Biegungsschwingungen von rechteckigen Platten in die Staubfiguren bei quadratischen Platten theoretisch und experimentell untersucht. Theoretisch und experimentell habe ich gezeigt, daß die Goldmannsche Verwendung der Ritzschen Methode für die rechteckige Platte nicht richtig sein kann. Die Staubfiguren bei rechteckigen Platten sind in erster Näherung durch die Parallelen zu der einen oder anderen Kante der Platte oder deren Kombination gebildet. Die Staubfiguren bei den rechteckigen Platten haben *allgemein nicht* den Typus der Staubfiguren bei den quadratischen Platten. Doch gehen die Staubfiguren bei rechteckigen

Platten stetig in diejenigen bei den quadratischen Platten bei der Verkürzung der längeren Seite über. Dies wurde nicht nur theoretisch, sondern auch rechnerisch und experimentell bei magnetostruktiv erregten Platten bestätigt. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gewonnenen Ergebnissen festgestellt.

Herrn Prof. August Žáček bin ich für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel und für seine freundlichen Ratschläge bei der Zusammenstellung dieser Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Literatur

- 1) E. F. F. Chladni, *Traité d'acoustique*, Paris 1809.
- 2) W. Ritz, *Ann. d. Phys.* [4] **28**. S. 737. 1909.
- 3) W. Ritz, *Journ. f. reine u. angew. Math.* **135**. S. 1. 1908.
- 4) E. Goldmann, Anwendung der Ritzschen Methode auf die Theorie der Transversalschwingungen freischwingender Platten von rechteckiger, rhombischer, dreieckiger und elliptischer Begrenzung. Inauguraldissertation. Breslau 1918.
- 5) H. Doerffler, *Ztschr. f. Phys.* **63**. S. 30. 1930.
- 6) C. Zeissig, *Wied. Ann.* **64**. S. 360. 1898.
- 7) B. Pavlík, *Ann. d. Phys.* [5] **27**. S. 532. 1936.
- 8) B. Pavlík, *Ann. d. Phys.* [5] **26**. S. 625. 1936.

Praha, Physikalisches Institut der Karls-Universität.

(Eingegangen 14. Januar 1937)

Über die anomale Dispersion des angeregten Argons

Von Kurt Schön

(Mit 4 Figuren)

Im elektrisch angeregten Argon wurde an den größtenteils im Infrarot liegenden ($1s_1 - 2p_1$)-Linien anomale Dispersion nachgewiesen. Mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln konnten zwar quantitative Messungen nach der „Hakenmethode“ nur mit verhältnismäßig großen Fehlern (bis zu etwa 20%) durchgeführt werden, die Meßgenauigkeit reicht aber zu dem Nachweis aus, daß die Ergebnisse den von R. Ladenburg und seinen Mitarbeitern für Neon erhaltenen analog sind.

Für ein verdünntes Gas wird die Abhängigkeit des Brechungsquotienten n von der Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes in der Nähe des Absorptionsgebietes einer isolierten Spektrallinie λ_0 des betreffenden Gases durch die vereinfachte Sellmeiersche Formel der klassischen Elektronentheorie

$$(1) \quad n - 1 = C \frac{\mathfrak{N}_0 \lambda_0^3}{\lambda - \lambda_0}$$

wiedergegeben. Dabei ist $C = \frac{e^2}{4\pi c^2 m}$, wo e die elektrostatisch gemessene Elektronenladung, m die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten; \mathfrak{N}_0 ist die in der Volumeneinheit des Gases vorhandene Zahl der die Wellenlänge λ_0 aussendenden, als räumliche Oszillatoren aufgefaßten „Dispersionselektronen“. Dieser durch Gl. (1) beschriebene hyperbelartige Verlauf des Brechungsquotienten in der Nähe der Absorptionslinie, außerhalb des Gebietes der eigentlichen Absorption und anomalen Dispersion ($\frac{dn}{d\lambda} > 0$), wird ebenfalls meist als anomale Dispersion bezeichnet. Die Größe von \mathfrak{N}_0 ist ein Maß für ihre Stärke.

Die Quantentheorie liefert nach Ladenburg und Kramers¹⁾, wenn \mathfrak{N}_0 die Anzahl der Oszillatoren im Kubikzentimeter ist, die in ihrer Wirkung auf einfallendes Licht den Übergang des Atoms zwischen dem Niveau i und dem

1) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 4. S. 451. 1921; H. A. Kramers, Nature 113. S. 673. 1924; R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 65. S. 200. 1930. Weitere Angaben: R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 48. S. 15. 1928, Fußnote S. 16.

höher gelegenen k ersetzen, deren Eigenfrequenz also mit der zum Übergang $i \rightleftharpoons k$ gehörigen Frequenz ν_{ki} übereinstimmt, die Beziehung

$$(2) \quad \mathfrak{R}_i \equiv \mathfrak{R}_{ki} = \frac{1}{3} \tau_{ki} A_{ki} \left(\frac{g_i}{g_i} N_i - N_k \right).$$

Dabei sind N_i und N_k die Dichten der Atome in den Zuständen i und k , g_i und g_k die statistischen Gewichte dieser Zustände, die durch die inneren Quantenzahlen j_i und j_k als $2j_i + 1$ und $2j_k + 1$ gegeben sind; A_{ki} ist der Einsteinsche Wahrscheinlichkeitskoeffizient des spontanen Übergangs $k \rightarrow i$,

$$\tau_{ki} = \frac{3 m c^3}{8 \pi^2 e^2} \frac{1}{\nu_{ki}^2}$$

die klassische Abklingungszeit dieser Ersatzoszillatoren. Dieselben bestehen gemäß der Entstehung der Gl. (2) aus

$$\mathfrak{R}_{ki}^a = \frac{1}{3} \frac{g_k}{g_i} \tau_{ki} A_{ki} N_i$$

Absorptionsoszillatoren und

$$\mathfrak{R}_{ki}^e = \frac{1}{3} \tau_{ki} A_{ki} N_k$$

Emissionsoszillatoren. Die Anzahl der Ersatzoszillatoren der Frequenz ν_{ki} je Atom (Oszillatorenstärke des Atoms) wird dann für Absorption und Emission

$$f_{ki}^a = \frac{\mathfrak{R}_{ki}^a}{N_i} = \frac{1}{3} \frac{g_k}{g_i} \tau_{ki} A_{ki}$$

und

$$f_{ki}^e = \frac{\mathfrak{R}_{ki}^e}{N_k} = \frac{1}{3} \tau_{ki} A_{ki}.$$

Die Klammer der umgeformten Gl. (2)

$$\mathfrak{R}_{ki} = f_{ki}^a N_i \left(1 - \frac{g_i}{g_k} \frac{N_k}{N_i} \right)$$

veranschaulicht den Einfluß der durch die Emission, d. h. negative Absorption (Strahlungstheorie von Planck und Einstein), auftretenden „negativen Dispersion“. Derselbe ist aber bei nicht sehr starker Anregung wegen $N_k \ll N_i$ zu vernachlässigen, so daß in diesem Falle

$$(2a) \quad \mathfrak{R}_{ki} = f_{ki}^a N_i = \frac{1}{3} \frac{g_k}{g_i} \tau_{ki} A_{ki} N_i$$

wird.

Durch experimentelle Bestimmung der \mathfrak{R}_{ki} -Werte mit Hilfe der anomalen Dispersion nach (1) läßt sich also zunächst für zwei Spektrallinien desselben Grundniveaus i unter Benutzung von (2a) das Verhältnis der f^a -Werte und aus

$$(3) \quad \frac{A_{ki}}{A_{k'i'}} = \frac{g_k}{g_{k'}} \left(\frac{\nu_{ki}}{\nu_{k'i'}} \right)^2 \frac{\mathfrak{R}_{ki}}{\mathfrak{R}_{k'i'}}$$

das ihrer Übergangswahrscheinlichkeiten ermitteln. Dasselbe wird für zwei beliebige Linien $k \rightarrow i$ und $k' \rightarrow i'$ erreicht, wenn das nach

$$(4) \quad \frac{A_{ki}}{A_{k'i'}} = \frac{g_i g_{k'}}{g_{i'} g_k} \left(\frac{\nu_{ki}}{\nu_{k'i'}} \right)^3 \frac{N_{i'}}{N_i} \frac{\mathfrak{R}_{ki}}{\mathfrak{R}_{k'i'}}$$

erforderliche Verhältnis $N_{i'}/N_i$ z. B. durch das der \mathfrak{R} und der Intensitäten zweier von einem und demselben höheren Niveau k nach i und i' gehenden

Linien gewonnen wird. Da sich nämlich die Intensität einer Linie nach Einstein darstellt als $J_{ki} = N_i A_{ki} h \nu_{ki}$ (h Plancksches Wirkungsquantum), erhält man

$$(5) \quad \frac{N_{i'}}{N_i} = \frac{g_{i'}}{g_i} \left(\frac{\nu_{ki'}}{\nu_{ki}} \right)^3 \frac{\mathfrak{N}_{ki'}}{\mathfrak{N}_{ki}} \frac{J_{ki'}}{J_{ki}}.$$

In günstigen Fällen ist es möglich, mit Hilfe des f -Sommensatzes von Thomas, Kuhn und Reiche¹⁾ sogar den Absolutwert N_i anzugeben. Dieser Satz lautet, wenn für die Energien der Niveaus $E_h < E_i < E_k$ und $h < i < k$ gilt,

$$(6) \quad \sum_k f_{ki}^a - \sum_h f_{ih}^c = \frac{l}{3},$$

wo l die Anzahl der Freiheitsgrade des im Sinne des Korrespondenzprinzips das Quantenatom des Zustandes i ersetzenden Systems ist. Für Atome mit *einem* Elektron ist $l = 3$ zu setzen, für Atome mit *vielen* Elektronen und einem Leuchtelektron ist dieser Wert nur näherungsweise richtig. Durch Multiplikation des Sommensatzes mit N_i ergibt sich für einen *metastabilen* Zustand ($A_{ih} = 0$) bei nicht zu starker Anregung ($f_{ki}^a N_i = \mathfrak{N}_{ki}$)

$$(6a) \quad \sum_k \mathfrak{N}_{ki} = \frac{l}{3} N_i.$$

Damit sind nach (2a) auch die Absolutwerte f_{ki}^a und A_{ki} gewonnen. Dann ergibt sich die Zerfallswahrscheinlichkeit A_k eines oberen Zustandes k bzw. seine mittlere Lebensdauer T_k aus

$$\frac{1}{T_k} = A_k = \sum_i A_{ki}.$$

Für die D -Linien des Natriums wurde die nach der gleichwertigen Methode der Magnetorotation ermittelte Übergangswahrscheinlichkeit, die sich stets in der Größenordnung 10^8 sec^{-1} bewegt, in der erforderlichen Übereinstimmung gefunden mit der natürlichen Linienbreite²⁾ und dem nach der Wellenmechanik berechneten Wert³⁾. Auch im Falle des Wasserstoffs stimmt das mit Hilfe der anomalen Dispersion gewonnene Verhältnis $A_{H\alpha}/A_{H\beta}$ einigermaßen mit dem wellenmechanisch berechneten überein⁴⁾. Eine Veränderlichkeit der durch den theoretischen Ansatz Einsteins als Atomkonstanten aufzufassenden Übergangswahrscheinlichkeiten ließ sich unter den verschiedensten Anregungsbedingungen bisher nicht feststellen⁵⁾. Die überwiegende Abhängigkeit der Stärke der anomalen Dispersion von N_i erklärt den experimentellen Befund, daß bei nicht

1) W. Thomas, Naturw. 13. S. 627. 1925; W. Kuhn, Ztschr. f. Phys. 33. S. 408. 1925; F. Reiche u. W. Thomas, Ztschr. f. Phys. 34. S. 510. 1925.

2) R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 36. S. 839. 1926.

3) Y. Sugiyara, Phil. Mag. [7] 4. S. 495. 1927.

4) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 48. S. 192. 1928 (IV).

5) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 48. S. 51. 1928. Vgl. auch Tab. 3, S. 663 vorliegender Arbeit.

starker Anregung anomale Dispersion nur an solchen Absorptionslinien zu beobachten ist, die von einem Grund- oder metastabilen Zustand ausgehen. Diese Tatsache hat bekanntlich dazu beigetragen, daß die hauptsächlich nur an Ne¹⁾, He²⁾, Hg³⁾, Alkalien⁴⁾, Erdalkalien und Wasserstoff⁵⁾ untersuchte Erscheinung der anomalen Dispersion erst verhältnismäßig spät eingehender erforscht wurde. Schließlich konnte auch bei noch höheren Strömen die negative Dispersion nachgewiesen werden⁶⁾.

In der klaren theoretischen Erfassung und den auch von vielen anderen Seiten her prüfbareren Ergebnissen liegt die Bedeutung der Erforschung der anomalen Dispersion für die Atomtheorie. Sie ist aufschlußreicher als die theoretisch undurchsichtigeren Absorptions- und Resonanzuntersuchungen. Dies zeigten auch die von Ladenburg und seinen Mitarbeitern an angeregtem Neon¹⁾ ausgeführten Versuche, die durch die Ergebnisse der von Meißner⁷⁾ an diesem Gase durchgeführten Absorptionsmessungen veranlaßt wurden. Nach den Absorptions- und Resonanzuntersuchungen an elektrisch angeregtem Argon⁸⁾ war zu hoffen, daß ein Studium der anomalen Dispersion dieses Gases, dessen Termschema⁹⁾ dem des Neons vollkommen gleicht, unsere Kenntnisse erweitern würde. Aus diesem Grunde wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

1. Die Untersuchungsmethode (Hakenmethode)

Zur Messung der anomalen Dispersion wurde die von Puccianti¹⁰⁾ angegebene und von Roschdestwensky¹¹⁾ zur Hakenmethode

1) H. Kopfermann, R. Ladenburg u. S. Levi, Sitzber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **20**. S. 255. 1926; Ztschr. f. Phys. **48**. S. 15 (I), S. 26 (II), S. 51 (III). 1928; **65**. S. 167 (V), S. 189 (VI). 1930; **72**. S. 578 (VII). 1931; **88**. S. 461 (VIII). 1934.

2) Vgl. diese Seite, Note 1 (VII).

3) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, Ztschr. f. Phys. **63**. S. 616 u. 634. 1930; **65**. S. 207. 1930.

4) D. Roschdestwensky, Trans. of the Optical Inst. in Petrograd **2**. Nr. 13. 1921; Ann. d. Phys. **39**. S. 307. 1912.

5) Vgl. S. 651, Note 4.

6) Vgl. diese Seite, Note 1 (V) bis (VII).

7) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **76**. S. 124. 1925; Phys. Ztschr. **26**. S. 687. 1925; Ann. d. Phys. **54**. S. 1009. 1927.

8) Die beiden letzten Arbeiten in 7) und K. W. Meißner, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 449. 1927.

9) K. W. Meißner, Ztschr. f. Phys. **37**. S. 238. 1926; **39**. S. 172. 1926; **40**. S. 839. 1926.

10) L. Puccianti, Il Nuovo Cimento **2**. S. 257. 1901.

11) D. Roschdestwensky, a. a. O.

ausgebildete Methode der horizontalen Interferenzstreifen verwandt. Die horizontalen Interferenzen weißen Lichtes eines Interferometers werden auf den vertikalen Spalt eines Gitterspektrographen abgebildet, so daß das kontinuierliche Spektrum von nahezu horizontalen und fast geradlinigen Interferenzen durchzogen ist. Die beiden interferierenden Strahlen durchsetzen dabei auf ihren getrennten Wegen zwei vollkommen gleiche mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Röhren. Wird das Gas der einen Röhre durch Anlegen einer hohen Spannung zum Leuchten angeregt, so sieht man in dem

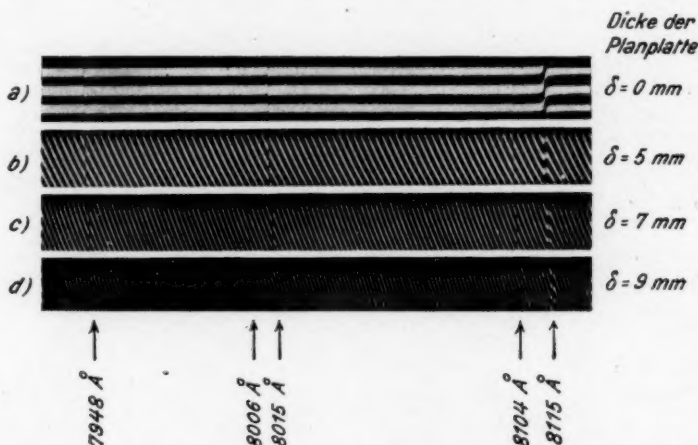


Fig. 1. Anomale Dispersion an leuchtendem Argon (etwa $1\frac{1}{2}$ -fache Vergrößerung der Originalaufnahme).

- a) Ausbiegende horizontale Interferenzen,
b) bis d) Haken bei den Planplattendicken 5, 7, 9 mm

kontinuierlichen Spektrum die Absorptionslinien des Gases, und die Interferenzen biegen in der engsten Nachbarschaft jeder derselben mehr oder weniger stark aus, um sich der Linie hyperbelartig im Sinne der anomalen Dispersion zu nähern (Fig. 1 a). Bringt man nun in den Weg des das unangeregte Gas durchsetzenden Strahles eine planparallele Platte, so gelangen Streifen sehr hoher Ordnungszahl zur Beobachtung, deren starke Neigung aber entgegengesetzt zu der durch die anomale Dispersion verursachten ist. Die Superposition beider Erscheinungen ergibt symmetrisch zu den Absorptionslinien, in einem gegenseitigen Abstand der Größenordnung $\frac{1}{10}$ Å, die Hakenform der Interferenzstreifen (Fig. 1 b bis d). Dieser Abstand der Haken einer Linie ist ein Maß für die Stärke ihrer

anormalen Dispersion und seine Messung der beste Weg zur Bestimmung derselben.

Wählen wir¹⁾ den Nullstreifen in seiner ursprünglichen Lage bei unangeregtem Gas und nicht vorhandener Planplatte als Abszissenachse, die Wellenlänge λ als Abszisse und die Spalt richtung als Richtung der Ordinate y , und stellen wir den Gangunterschied u als Funktion von y und λ dar, so lautet die Gleichung des spektral zerlegten Maximumstreifens der Ordnung x (7):

$$u(y, \lambda) - d \cdot r + \delta \cdot \varrho = x \lambda,$$

wobei $r = n - n_0$ die Differenz der Brechungsquotienten des angeregten und des unangeregten Gases, d die Länge der leuchtenden Schicht, $\varrho = r - 1$ (r Brechungsquotient der Planplatte) die Refraktion der Planplatte und δ deren Dicke bedeuten. Die Differentiation nach λ ergibt²⁾

$$u_y y' + u_\lambda - d \cdot r' + \delta \cdot \varrho' = x.$$

Für $\lambda = A$, unter A die Stelle eines Hakens verstanden, wird daraus durch die Hakenbedingung $y' = 0$ ³⁾ und wegen $r' \approx n'$

$$n' = - \frac{K}{d},$$

wo $K = x - \delta \varrho' - u_\lambda$ ist. In Verbindung mit der differenzierten Gl. (1)

$$n' = -C \frac{\mathfrak{N}_s \lambda_s^3}{(A - \lambda_s)^2}$$

erhält man

$$A = \lambda_s \pm \sqrt{Cd \frac{\mathfrak{N}_s \lambda_s^3}{K}}.$$

Die Haken liegen also symmetrisch zu λ_s , und es ergibt sich bei Einführung der Größe $2(A - \lambda_s) = a$ ihres gegenseitigen Abstandes die Beziehung

$$(8) \quad \mathfrak{N}_s = \frac{1}{4Cd} \frac{K a^2}{\lambda_s^3}.$$

a wird an der photographischen Aufnahme gemessen und auch K zweckmäßig auf diese Art bestimmt. Für Δx Streifen, die in dem der anomalen Dispersion der Linie λ_s benachbarten kleinen Bereich λ_0 bis $\lambda_0 + \Delta \lambda$ (in konstanter Höhe y gemessen) liegen, folgt nämlich aus den beiden sich nach (7) ergebenden Beziehungen

$$u(\lambda_0) - d \cdot r(\lambda_0) + \delta \cdot \varrho(\lambda_0) = x \lambda_0$$

und

$$u(\lambda_0 + \Delta \lambda) - d \cdot r(\lambda_0 + \Delta \lambda) + \delta \cdot \varrho(\lambda_0 + \Delta \lambda) = (x + \Delta x)(\lambda_0 + \Delta \lambda)$$

bei Taylorentwicklung der letzteren und Abbruch nach dem zweiten Glied durch Subtraktion

$$u' \Delta \lambda - d \cdot r' \Delta \lambda + \delta \cdot \varrho' \Delta \lambda = x \Delta \lambda + \lambda_0 \Delta x + \Delta x \Delta \lambda^2.$$

1) Nach D. Roschdestwensky, Trans., a. a. O.

2) f_s einer nicht nur von x abhängigen beliebigen Funktion f bedeute $\partial f / \partial x$.

3) Der Differentiationsstrich bedeutet also von hier ab, daß der Differentialquotient für die Stelle $\lambda = A$ zu nehmen ist.

4) Hier ist also der Differentialquotient für die Stelle $\lambda = \lambda_0$ zu nehmen.

Auf der linken Seite dieser Gleichung läßt sich im vorliegenden Falle das zweite Glied gegen die Summe der beiden anderen Glieder, auf der rechten Seite das aus zwei kleinen Größen bestehende Produkt $\Delta\pi\Delta\lambda$ vernachlässigen. In dem Bereich λ_0 bis λ können ferner $u' = u_\lambda$ und q' als konstant angesehen werden, so daß wegen $\lambda_0 \approx \lambda$,

$$K = - \frac{\Delta\pi}{\Delta\lambda} \lambda,$$

oder bei Einführung der positiven Größe $\bar{\pi} = - \frac{\Delta\pi}{\Delta\lambda}$

$$K = \lambda \bar{\pi}$$

wird.

Bei Berücksichtigung dieses Ergebnisses und der Bedeutung von C geht die Beziehung (8) über in

$$(8a) \quad \mathfrak{R}_\lambda = \frac{\pi c^2 m}{e^2} \frac{\bar{\pi} a^2}{d \lambda_0^2}.$$

Man hat also zur Bestimmung von \mathfrak{R}_λ , um dies noch einmal klar hervorzuheben, erstens den gegenseitigen Abstand a der symmetrisch zu λ , gelegenen Haken und zweitens den Wellenlängenabstand $\Delta\lambda$ zweier um $\Delta\pi$ in der Ordnungszahl differierender Interferenzstreifen zu messen.

2. Die Versuchsanordnung

Für die Messung wurde ein Interferentialrefraktometer nach Jamin in Verbindung mit einem stigmatischen Gitterspektrographen verwandt.

Das Jaminsche Interferometer (Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg v. d. Höhe) war mit Glasplatten der Abmessungen $3 \times 3 \times 8,5$ cm versehen. Die erreichte maximale Strahlentrennung betrug infolgedessen bei einem Einfallswinkel von 49° 2,3 cm. Die Interferometerspiegel waren in justierbaren Fassungen mit Reitern auf einer schweren optischen Bank im gegenseitigen Abstand von 80 cm montiert. Zwischen den Spiegeln befanden sich die 50 cm langen und 1,8 cm weiten Absorptionsröhren aus Glas und ferner ein Tischchen, auf dem planparallele Platten verschiedener Dicke zur Erzeugung hoher Gangunterschiede genau justierbar aufgestellt werden konnten.

Die Absorptionsröhren wurden durch die Firma Dr. Steeg & Reuter sehr genau auf planparallele Endflächen und gleiche Länge abgeschliffen. Die planparallelen Verschlußplatten aus Glas waren mit Picein so aufgekittet, daß sich dasselbe nur außen befand. Bei stärkerer Erwärmung der Röhren verhinderte eine Wasserkühlung Gasabgabe und Weichwerden des Kittes.

Zur Erreichung möglichst großer Lichtstärke wurde das Interferometer von parallelem Licht durchsetzt. Der positive Krater

einer mit 8 Amp. belasteten Zeisschen Bogenlampe wurde durch ein 3 cm dickes Wasserfilter und ein geeignetes Rotfilter hindurch auf eine kreisförmige Blende abgebildet, die in der Brennebene eines Achromaten saß. Zur Abbildung der Interferenzstreifen auf den Spektrographenspalt diente ebenfalls ein Achromat.

Der Spektrograph wurde nach der Autokollimationsmethode zusammengebaut. Als Objektiv stand ein Glasachromat von 4,3 m Brennweite zur Verfügung, als Rowlandsches Plangitter zunächst nur eines der Größe $4,5 \times 3$ cm mit 568 Linien/mm, später für beschränkte Zeit ein solches der Größe 8×5 cm und derselben Gitterkonstante¹⁾. Objektiv und Gitter waren gemeinsam auf einem schweren Steinsockel montiert, um die nötige Erschütterungsfreiheit zu gewährleisten. Aus Gründen der Justierung wurde das Objektiv von einem mikrometrisch fein verstellbaren Schlitten getragen. Ein vor den Spektrographenspalt zu drehendes Reflexionsprisma ermöglichte die zusätzliche Aufnahme des Emissionsspektrums eines besonders aufgestellten Argonröhrchens.

Mit dem kleinen Gitter wurden zur Orientierung über die Untersuchungsmethode Vorversuche an Neon und Argon ausgeführt. Für die auszuwertenden Aufnahmen konnte dieses Gitter aber nicht verwandt werden, da mit ihm kein ausreichend scharfes Bild zu erzielen war. Diese Aufnahmen wurden vielmehr sämtlich unter Benutzung des größeren Gitters erhalten. Wegen der Lichtschwäche desselben in höheren Ordnungen konnte aber — zum großen Nachteil für die folgenden Messungen — nur in erster Ordnung gearbeitet werden. Der Maßstab des Spektrums betrug hier rund 4 \AA/mm .

Eine schematische Darstellung der wesentlichen Teile der Argonapparatur gibt Fig. 2. Das Evakuieren der Glasapparatur erfolgte mittels einer Kapselpumpe und einer Diffusionsstufenpumpe. Das dem Gaskolben *G* entnommene Argon des besonders hohen Reinheitsgrades von 99,9%²⁾ wurde in der Vorreinigungsröhre *V* durch Zerstäuben von Magnesiumelektroden mit hochgespanntem Wechselstrom weitgehend von noch beigemischten Verunreinigungen befreit. Um in den Absorptionsröhren *A* auch die letzten Spuren von Fremdgasen zu beseitigen, mußte das Argon öfters unter dauerndem Durchströmen der Apparatur, für das eine Zirkulationspumpe *Z* sorgte, einer Zerstäubung der Magnesiumelektroden in den Ansätzen *R* ausgesetzt werden. Die an den Röhren liegenden Gas-

1) Vgl. Schlußbemerkung dieser Arbeit.

2) Für die kostenlose Überlassung des Gases sei der „Griesogen“ in Frankfurt a. M.-Griesheim bestens gedankt.

fallen F wurden ununterbrochen, die anderen nur im Bedarfsfalle durch flüssige Luft gekühlt, um vor allem Quecksilber- und Hahnfettdämpfe zurückzuhalten. Durch eine Töplerquecksilberpumpe T konnte das in der Apparatur befindliche Gas wieder zurückgepumpt werden. Besondere Behandlung erforderten die zur Anregung benutzten Nickelelektroden E , Hohlzylinder von 1 cm Durchmesser

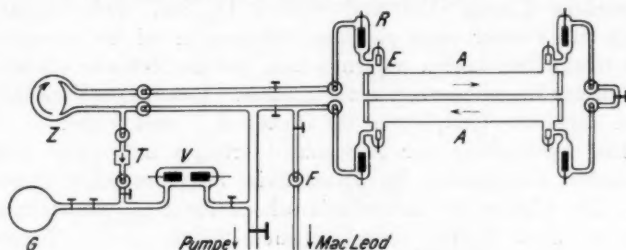


Fig. 2. Schema der Argonapparatur

und 2 cm Länge. Dieselben wurden zu ihrer Reinigung und zwecks Säuberung der Röhrenwandung bei möglichst tiefem Druck, unter öfterem Abpumpen des Gases, stundenlang sowohl durch Wechsel- als auch durch Gleichstrom auf heller Rotglut gehalten.

Die zur Anregung des Argons erforderliche hohe Gleichspannung wurde nach der bekannten Greinacherschaltung mit Hilfe eines Transformators hergestellt. Die maximale Scheitelsperrspannung der benutzten Gleichrichterröhren¹⁾ betrug 3000 Volt, die höchstzulässige Gleichstromentnahme 125 mA. Ein Heiztransformator lieferte die zur Heizung der Röhren benötigten 5 Amp. bzw. 2 Volt. Als Kondensatoren kamen Papierblockkondensatoren von je $1 \mu\text{F}$ zur Verwendung. Im Gleichstromkreis befand sich ein Hochohmwiderstand aus Konstantandraht von 50000 Ohm.

3. Aufnahme- und Meßverfahren; Meßgenauigkeit

Zu den Aufnahmen wurden Agfa-Infrarotplatten benutzt, und zwar die Sorten „Hart“ 700, 750, 800 und 850. Dieselben besitzen genügend feines Korn und bei Verwendung in frischem Zustand, nach nochmaligem Übersensibilisieren nach der von der Agfa angegebenen Soda-Ammoniakmethode, große Empfindlichkeit. Wegen des verhältnismäßig engen Empfindlichkeitsbereiches einer Sorte konnte aber die Plattenlänge nur etwa 8 cm betragen, was bei 4 \AA/mm einem Wellenlängenbereich von 320 \AA entspricht. Für

1) Valvo-Quecksilberdampf-Gleichrichterröhre DCG 1/125 der Deutschen Philipsgesellschaft, Berlin.

jeden neuen Bereich mußte ferner das Objektiv, das für Infrarot nicht korrigiert war, photographisch neu justiert werden. Die gesamte Verschiebung desselben machte für das Gebiet von unter 7000 bis über 9000 Å ungefähr 12 mm aus. Die Belichtungszeiten betrugen bei einer Spaltbreite von 0,03 mm im allgemeinen 10 Min., nur bei der Plattensorte 850 $\frac{1}{2}$ Std. und für die langwelligsten untersuchten Linien 9123 und 9225 Å 1 $\frac{1}{2}$ Std. Jeder Spektralbereich wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei drei verschiedenen hohen Gangunterschieden aufgenommen, um die \mathcal{R} -Werte als Mittelwerte dreier Einzelmessungen zu erhalten. Bevorzugte Verwendung fanden dabei die Planplatten der Dicken 5, 7 und 9 mm.

Die Ausmessung der Aufnahmen erfolgte mit einem großen Abbeschen Komparator der Firma Zeiss bei künstlicher Beleuchtung. Das Okular des Einstellmikroskops besaß als Einstellmarke einen an zwei Stellen unterbrochenen Strich, dessen Richtung parallel den gleichzeitig oberhalb und unterhalb des Interferenzbildes aufgenommenen Argonlinien gestellt wurde. Durch geeignete Einstellung der zu messenden Platte konnte so, ohne daß die Platte senkrecht zur Richtung des Spektrums verschoben werden mußte, zunächst eine Ausmessung der Haken und dann eine Messung des Abstandes von etwa 10–20 Interferenzstreifen erreicht werden. Mit den Argonlinien wurde auch der Maßstab des Spektrums bestimmt.

Wegen des sehr engen Hakenabstandes von durchschnittlich $\frac{1}{10}$ Å und des Eingehens seines Quadrates in Formel (8a) muß der Spektrograph zur Erzielung einer genügenden Meßgenauigkeit eine sehr große Dispersion und ein großes Auflösungsvermögen besitzen. Leider ließen im vorliegenden Falle, infolge der alleinigen Brauchbarkeit der ersten Gitterordnung, beide zu wünschen übrig. Der durch die Ungenauigkeit des Hakenabstandes entstehende Fehler von \mathcal{R} überwiegt daher meist wohl auch die Unsicherheit, mit der alle absoluten \mathcal{R} -Werte in gleichem Maße durch die Undefiniertheit der zu 40 cm angenommenen Länge der leuchtenden Schicht behaftet sind. Während dieser Fehler sicher keine 10% erreicht und für die Verhältnisse der \mathcal{R} herausfällt, muß jener, besonders für die kleineren Effekte, zu etwa 20% angenommen werden. Für die größeren Effekte dürfte der Fehler aber beträchtlich kleiner sein.

4. Ergebnisse

Zum Verständnis des Folgenden soll der hier in Frage kommende Teil des Argon-Termschemas kurz gestreift werden¹⁾ (Fig. 3). Die

1) K. W. Meißner, S. 652, Note 9.

untersuchten Linien sind die von den tiefsten angeregten Zuständen, den vier $1s$ -Niveaus, nach den zehn höheren, dicht beieinander liegenden $2p$ -Niveaus gehenden Absorptionslinien. Infolge der für die innere Quantenzahl j geltenden Auswahlregel können die Atomzustände $1s_j$ ($j = 2$) und $1s_j$ ($j = 0$) nicht unter Ausstrahlung in den

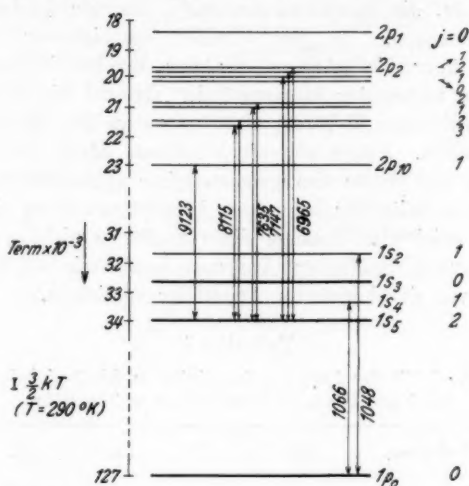


Fig. 3. Termschema des Argons für die $(1p_0 - 1s_i)$ - und $(1s_i - 2p_k)$ -Linien

Grundzustand $1p_0$ übergehen, sie sind metastabil. $1s_4$ und $1s_2$ können *nur* nach $1p_0$ ($j = 0$) ausstrahlen und ergeben die beiden im Ultraviolett liegenden Resonanzlinien 1066 und 1048 Å. Die Übergänge $1s_i - 2p_k$ enthalten in der Linie 8115 Å eine Resonanzlinie des *angeregten* Argons, da $2p_0$ ($j = 3$) infolge der j -Regel (als einziger $2p$ -Term) mit *nur einem* $1s$ -Term, nämlich $1s_5$ ($j = 2$), kombiniert. Die Energiedifferenzen vieler p -Terme werden von der mittleren kinetischen Energie der Atome bei Zimmertemperatur erreicht, die der s -Terme kommen derselben viel weniger nahe.

Die Abhängigkeit der Dispersionselektronendichte von der Stärke des anregenden Stromes wurde für die stärksten Argonlinien bei einem Druck von 1 mm Hg in einer 1,8 cm weiten Röhre aufgenommen. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse. Über 50 mA konnte bei der benutzten Apparatur nicht hinausgegangen werden. Die Änderung der kleinen Effekte mit dem Strom konnte nicht verfolgt werden, da die Meßgenauigkeit für dieselben zu gering war. An den $(1s_2 - 2p_k)$ -Linien wurden die Effekte bei Strömen von 25–50 mA gerade erst

erkennbar — dem Verhalten von Neon entsprechend am stärksten bei der Linie 8408 ($1s_2 - 2p_3$) — so daß auch hier eine Messung unterbleiben mußte.

Diese \mathcal{R} -Werte gelten nur für die hier angegebenen Versuchsbedingungen. Messungen an Neon mit der beschriebenen Apparatur ergaben Werte, die im Mittel nur 60% der von Ladenburg angegebenen betragen. In der kürzlich erschienenen Arbeit von K. Krebs¹⁾ über die „Anwendung der Wechsellichtmethode zur Untersuchung angeregter Atomzustände“ erreicht die Größe der von dem Verf. bestimmten \mathcal{R} -Werte sogar nur etwa 2% der von Ladenburg ermittelten. Neben anderen Einflüssen dürfte hier der hauptsächlich von der Größe des geometrischen Querschnitts abhängige effektive Querschnitt der benutzten Absorptionsröhren eine wesentliche Rolle spielen²⁾. Solange diese Einflüsse nicht genau untersucht sind, kann keine Messung Anspruch darauf erheben, die \mathcal{R} -Werte unabhängig von der benutzten Apparatur zu liefern.

Tabelle 1

Die Werte $\mathcal{R} \cdot 10^{-10}$ der $1s_{3,4,5} - 2p_k$ -Linien in Abhängigkeit vom Strom bei 1 mm Druck in einer 1,8 cm weiten Röhre

λ	Serienbez.	2,5	6,5	12,5	25	50 mA
9123	$1s_5 - 2p_{10}$	—	—	—	11,8	—
8115	— p_9	22,7	22,9	25,1	25,9	25,4
8015	— p_8	6,4	6,8	8,4	9,2	8,9
7723,7	— p_7	—	—	—	8,9	—
7635	— p_6	—	—	11,3	12,1	12,5
7067	— p_5	—	—	—	4,4	—
6965	— p_4	—	—	—	5,6	—
8425	$1s_4 - 2p_8$	—	3,1	4,6	7,1	7,4
8104	— p_7	—	3,0	4,7	6,7	6,8
7515	— p_5	—	—	—	6,4	—
7384	— p_3	—	—	—	4,4	—
7948	$1s_3 - p_4$	5,3	6,6	7,7	7,9	8,3
7724,2	— p_3	—	—	—	4,7	—

Die graphische Darstellung der \mathcal{R} mit wachsendem Strom J (Fig. 4) ergibt Sättigungskurven, so wie sie von Kopfermann und Ladenburg³⁾ für Neon erhalten wurden. Insbesondere übertreffen auch bei Argon die \mathcal{R} -Werte der Resonanzlinie die nächst größeren Werte der anderen Linien um mehr als das Doppelte. Nach dieser

1) K. Krebs, Ztschr. f. Phys. 101. S. 604. 1936.

2) Der geometrische Querschnitt der Absorptionsröhre betrug bei Ladenburg 0,8, im vorliegenden Falle 2,5, bei Krebs 11,3 cm².

3) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, a. a. O. (II).

Darstellung dürften ferner die $1s_5$ - und $1s_3$ -Linien bei einem Strom von 25 mA bzw. einer Stromdichte von etwa 10 mA/cm^2 — also erheblich früher als Neon — praktisch Sättigung erreicht haben. Für die s_4 -Linien scheint dies ebenfalls näherungsweise der Fall zu sein.

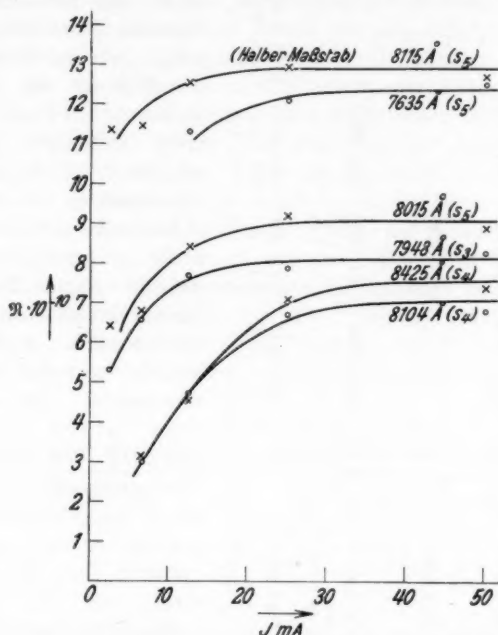


Fig. 4. Anstieg der \mathcal{R} -Werte einiger $1s_1$ - $2p_k$ -Linien des Argons mit dem Strom in einer 1,8 cm weiten Röhre bei einem Druck von 1 mm Hg

Die Übergangswahrscheinlichkeiten, bezogen auf die Übergangswahrscheinlichkeit der von demselben s -Zustand ausgehenden Linie des größten \mathcal{R} -Wertes, lassen sich nach (3) ermitteln. Tab. 2 enthält in der linken Hälfte jedes Feldes außer der Wellenlänge in Angströmeinheiten den Wert $\mathcal{R} \cdot 10^{-10}$ bei 25 mA und diese relative Übergangswahrscheinlichkeit, in der rechten Hälfte die entsprechenden von Ladenburg für Neon erhaltenen Ergebnisse (Sättigungswerte der \mathcal{R} bei 60 mA/cm^2). Das Zeichen * bedeutet, daß anomale Dispersion beobachtet, aber nicht quantitativ zu erfassen war; ein Strich an der Stelle des \mathcal{R} -Wertes besagt, daß an der betreffenden Linie bei einem Strom bis zu 50 mA keine Haken wahrgenommen werden konnten.

Tabelle 2

Jedes große Feld enthält in der linken Hälfte Argonwerte, in der rechten Hälfte die entsprechenden Neonwerte:

1. Zeile: λ in Ångström-Einheiten; 2. Zeile: $\lambda \cdot 10^{-10}$; 3. Zeile: $A_{ki}/A_{k'i}$

Term	$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$
j	0	1	2	2	1	0	2	2	1	3
$1s_2$	7504 5852 *	8266 6598 —	8408 6678 *	8521 6717 —	8578 6652	9225 6929	9354 7024	9784 7173	—	11590 8082
$1s_3$	—	7724,2 6163 4,7 13,7 0,63 0,60	—	7948 6266 7,9 23,1 1	—	—	8668 6532 — 13,8 — 0,54	—	—	10640 7438
$1s_4$	6677 5400 —	7273 6030 —	7384 6096 4,4 23,1 0,81 0,76	7471 6128 —	7515 6074 6,4 14,1 5,66 2,18	8006 6304 10 0,3	8104 6383 6,7 26,8 1,74 1,24	8425 6506 7,1 37,1 1	—	9658 7245 ≈ 16 0,56
$1s_5$	—	6965 5882 5,6 12,1 0,68 0,37	7067 5945 4,4 18,1 0,31 0,32	7147 5975 —	7635 6143 12,0 38,9 0,74 0,65	7723,7 6217 8,9 9,3 0,85 0,23	8015 6334 9,2 25,9 0,46 0,46	8115 6402 25,9 90,9 1	8123 7032 11,4 ≈ 29 0,84 0,59	—

Die λ -Werte des Argons dürfen aus dem oben erwähnten Grunde ihrer absoluten Größe nach nicht mit den entsprechenden Neonwerten verglichen werden. Der Gang der λ -Werte im Argonspektrum und der von allen zufälligen Eigenschaften der Apparatur unabhängigen relativen Übergangswahrscheinlichkeiten ist aber, wie die Tabelle zeigt, dem im Neonspektrum vollkommen ähnlich. Auffallend ist die in vielen Fällen mindestens näherungsweise erfüllte Übereinstimmung der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechender Argon- und Neonlinien. Ein größerer Unterschied besteht bei den Linien 7723,7, 6965 und 9123 Å. Wegen des verhältnismäßig kleinen Hakenabstandes an der Linie 6965 Å und einer starken allgemeinen Schwärzung der Platte 850 in der Gegend der Linie 9123 Å infolge $1\frac{1}{2}$ stündiger Belichtung besteht aber die Möglichkeit, daß die Werte dieser beiden Linien zu groß gemessen wurden. Die Abweichung der Linie 7723,7 Å dürfte dagegen kaum allein

auf schlechte Meßbarkeit des Hakenabstandes zurückzuführen sein. Ihre anomale Dispersion wird zweifellos von der der Linie 7724,2 Å beeinflusst, so daß die Dispersionsformel zweigliedrig anzusetzen ist. Da in diesem Falle die Haken nicht mehr symmetrisch zu ihrer Spektrallinie liegen, ist zur Berechnung der \mathfrak{R} -Werte die Kenntnis der Abstände sämtlicher vier Haken von den zugehörigen Spektrallinien erforderlich¹⁾. Infolge der geringen Dispersion des Spektrums konnte aber an diesen sehr eng beieinander liegenden Linien in beiden Fällen nur der Abstand des nach außen liegenden Hakens von der zugehörigen Spektrallinie gemessen und doppelt genommen werden. Auf Grund dieser schon an sich nicht richtigen Methode ist also ein größerer Fehler möglich, allein das so erhaltene Ergebnis stimmt für den *kleineren* Effekt der Linie 7724,2 Å mit dem entsprechenden Neonwert überein. Außerdem kann man aus der ungefähr gleichen prozentischen Absorption²⁾ beider Linien und der Zulassung eines Fehlers von 30% für den ermittelten \mathfrak{R} -Wert den Schluß ziehen, daß der wahre Wert von 7723,7 den von 7724,2 Å, nämlich 0,6, kaum wesentlich unterschreiten dürfte.

Tabelle 3

Unabhängigkeit der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten vom Strom

Rel.Ü.-W. \ Strom	2,5	6,5	12,5	25	50 mA	Mittelwert
A_{8014} / A_{8115}	0,40	0,43	0,48	0,51	0,50	0,46
A_{7685} / A_{8115}	—	—	0,71	0,74	0,78	0,74
A_{8104} / A_{8425}	—	1,74	1,84	1,70	1,66	1,74

Die Unabhängigkeit der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten von der Stromstärke zeigt Tab. 3 für drei Linien. Die in den beiden ersten Fällen in der zweiten Dezimale auftretende systematische Änderung scheint nicht reell zu sein, da dieselbe innerhalb der Fehlergrenzen liegt und außerdem bei den Neommessungen im entgegengesetzten Sinn verläuft. Da die größeren Effekte mit größerer Genauigkeit zu messen sind, ist anzunehmen, daß die bei den höheren Stromstärken erhaltenen Werte die genaueren sind.

Um sämtliche Übergangswahrscheinlichkeiten auf die Übergangswahrscheinlichkeit nur einer Linie des Argonspektrums zu beziehen, muß nach (4) das Verhältnis der Dichten der in den verschiedenen s -Zuständen angeregten Atome bekannt sein. Dasselbe könnte nach (5) am besten durch das Verhältnis der Intensitäten

1) D. Roschdestwensky, a. a. O.

2) K. W. Meißner, S. 652, Note 7, 2. Arbeit.

bei unendlich dünner Schicht ermittelt werden. Eine exakte Intensitätsmessung der infraroten Argonlinien ist aber meines Wissens noch nicht ausgeführt worden. Zieht man, nur zum Zwecke der ungefähren Orientierung, die Intensitätsschätzungen von Meißner¹⁾ heran, so liefern nach (5) die allein verwendbaren Linien

$$\begin{array}{lll} 7724,2 & \text{und} & 6965 \quad N_{s_1}:N_{s_2} = 100:25, \\ 8425 & „ & 8015 \quad N_{s_2}:N_{s_3} = 100:67, \\ 7384 & „ & 7067 \quad = 100:70, \\ 8104 & „ & 7723,7 \quad = 100:53, \\ \text{also im Mittel} & & N_{s_1}:N_{s_2}:N_{s_3} = 100:63:25. \end{array}$$

Auf Grund des f -Summensatzes läßt sich, da nur die \mathfrak{N} der stärksten Übergänge ermittelt wurden, auch nur eine Abschätzung des Verhältnisses der N_i geben. Zur genauen Berechnung auf diesem Wege fehlen die \mathfrak{N} der höheren Übergänge $1s_i - m p_k$, $m = 3, 4, \dots$ und die Kenntnis über das sich an die Seriegrenzen anschließende kontinuierliche Spektrum²⁾. Daß aber die Effekte an den höheren Gliedern der Hauptserien, den Ergebnissen für Neon entsprechend, auch hier sehr viel kleiner als an den Anfangsgliedern sein werden, zeigen unveröffentlichte Absorptions- und Resonanzversuche von Meißner und eine Arbeit über denselben Gegenstand von Bosschart³⁾. Einen noch viel geringeren Einfluß auf die Gesamtsumme haben selbstverständlich infolge der erheblich kleineren Übergangswahrscheinlichkeiten die Glieder $m > 3$. Nehmen wir an, daß auch der \mathfrak{N} -Wert der Interkombinationslinie 1066 ($1p_0 - 1s_4 \equiv {}^1S_0 - {}^3P_1$) ähnlich wie bei Neon⁴⁾ nicht ins Gewicht fällt, so läßt sich praktisch auch für den s_4 -Term der Summensatz in seiner Form (6a) anwenden. Unter der Voraussetzung, daß die Summe dieser sämtlichen vernachlässigten \mathfrak{N} -Werte für jedes der drei tiefsten s -Niveaus annähernd denselben kleinen Bruchteil der $\sum_k \mathfrak{N}_{pk\,si}$ ausmacht, liefert das Verhältnis dieser errechenbaren Summen nach (6a) das Verhältnis der N_i . Mit den vorliegenden Messungen erhält man dann $N_{s_1}:N_{s_2}:N_{s_3} = 100:32:16$, ein Ergebnis, das bezüglich der s_4 -Atome erheblich von dem obigen abweicht und noch besonderer Besprechung bedarf.

1) K. W. Meißner, S. 652, Note 9, 2. Arbeit.

2) Für Na: R. Ladenburg, a. a. O. (I) 19 und (III) 59; für He: H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 31. S. 681. 1925; für H: Y. Sugiyura, a. a. O.

3) R. A. J. Bosschart, Diss. Frankfurt a. M., 1929.

4) R. Ladenburg, a. a. O. (II), S. 34, (III), S. 59.

In Anbetracht dieser Unstimmigkeit für das Verhältnis der angeregten Atome muß darauf verzichtet werden, die Übergangswahrscheinlichkeiten sämtlicher Linien etwa auf die der Linie 8115 Å zu beziehen.

Unter der Annahme, daß nicht nur der runde Wert $80 \cdot 10^{10}$ für $\Sigma \mathcal{R}_{p_k s_s}$, sondern auch der plausible Wert 3 für l etwas zu klein sein dürfte und beide Fehler sich näherungsweise aufheben, können wir auf Grund des Summensatzes (6a) mit $N_s = 80 \cdot 10^{10}$ eine grobe Abschätzung der absoluten Übergangswahrscheinlichkeit der Resonanzlinie 8115 Å, d. h. der Zerfallswahrscheinlichkeit des $2p_0$ -Zustandes geben. Es wird dann

$$f_{s_s p_0} \approx \frac{26}{80} \approx \frac{1}{3}$$

und nach

$$A_{s_s p_0} = A_{p_0} \approx 3 f_{s_s p_0} \frac{g_{s_s}}{g_{p_0}} \frac{1}{\tau_{s_s p_0}}$$

mit und im Vergleich zu $\tau \approx 3 \cdot 10^{-8}$ sec aus

$$A_{p_0} \approx \frac{1}{4} 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

die mittlere Lebensdauer des $2p_0$ -Zustandes

$$T_{p_0} \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Die mittleren Lebensdauern der anderen $2p$ -Zustände näherungsweise anzugeben, ist erst möglich, wenn bei höheren Stromstärken auch die \mathcal{R} -Werte der $1s_2 - 2p_k$ -Linien gemessen werden können.

5. Besprechung der Ergebnisse

Die Analogie der Ergebnisse für Argon und Neon offenbart auch in diesem Falle wieder den gleichartigen Bau der Spektren beider Elemente. Die Deutung der erhaltenen Sättigungskurven ist daher die schon von Ladenburg¹⁾ für Neon gegebene: der Anstieg der \mathcal{R} -Werte mit dem Strom stellt zugleich den der N_i -Werte dar; schon bei kleinen Stromstärken reichern sich die mittelbar oder unmittelbar gebildeten metastabilen s_2 - und s_3 -Atome stark an; die Zahl der instabilen s_4 -Atome erreicht diese Größe erst hauptsächlich durch das bei höherem Strom stärker einsetzende Auffüllen mit Atomen zerfallender anderer s - und p -Zustände; der wachsende Strom fördert aber in gleichem Maße Erzeugung und Vernichtung angeregter Atome durch Elektronenstoß, so daß sich von bestimmten Stromstärken ab sowohl ein Gleichgewicht für die Anzahl der

1) R. Ladenburg, a. a. O. (II).

Atome in den einzelnen angeregten s -Zuständen (Sättigung), als auch ein statistisches Gleichgewicht für dieselben der eng benachbarten s -Zustände untereinander einstellt.

Nach der Maxwellverteilung von N_i Atomen des Zustandes i auf N Gesamtatome im Wärmegleichgewicht

$$N_i \sim N g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

(k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur) ist für wenig voneinander verschiedene Energien E_i und eine genügend hohe Temperatur als Verhältnis der angeregten Atome das der Quantengewichte zu erwarten, also $N_{s_1}:N_{s_2}:N_{s_3} = 5:3:1 = 100:60:20$. Die s_5 - und s_3 -Atome kommen also tatsächlich im vorliegenden Falle, wenn man die allgemeine Unsicherheit der Abschätzung und besonders auch das Fehlen des wahrscheinlich nicht sehr kleinen Wertes der Linie 10640 Å ($1 s_3 - 2 p_{10}$) berücksichtigt, diesem statistischen Gleichgewicht schon sehr nahe, d. h. der dieser sogen. spezifischen Temperatur entsprechende Sättigungsstrom ist praktisch erreicht. Für die s_4 -Atome dürfte dies ebenfalls näherungsweise zutreffen, da die erhaltenen Kurven und die Intensitätsüberlegungen praktisch auf Sättigung hinweisen. Dies würde bedeuten, daß der Summensatz infolge zu viel fehlender Glieder — vor allem konnte auch der Wert der Linie 9658 Å ($1 s_4 - 2 p_{10}$) nicht gemessen werden — für die s_4 -Zustände auch kein annähernd richtiges Ergebnis liefern kann.

Herrn Prof. Dr. K. W. Meißner, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich auch an dieser Stelle für seine rege Anteilnahme und ständige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ganz besonders danke ich auch Herrn Prof. Dr. W. Schütz in München, der durch die leihweise Überlassung des benutzten Gitters die Inangriffnahme dieser Untersuchungen ermöglichte.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 19. Januar 1937)

Die Hyperfeinstruktur der Natrium-D-Linien

Von K. W. Meißner und K. F. Luft

(Mit 2 Figuren)

1. Die Hyperfeinstruktur der Natriumlinien wurde in den letzten Jahren häufig untersucht¹⁾. Besonders durch die Arbeiten nach der Atomstrahlmethode von Rabi und Mitarbeitern wurde der Wert $I = \frac{3}{2} \hbar$ für das mechanische Moment des Kerns sichergestellt, ein

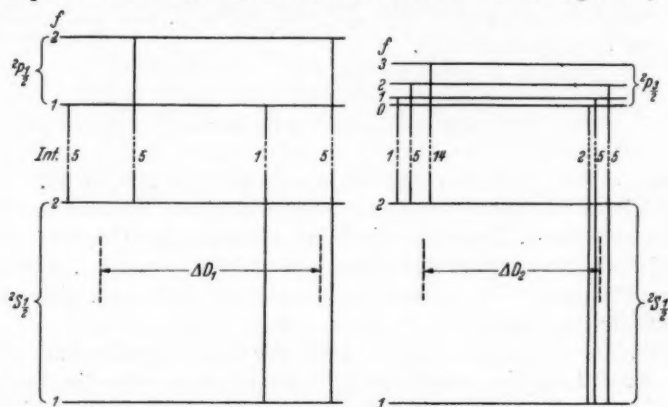


Fig. 1. Schema der untersten Natriumterme

Wert, der auch durch Intensitätsmessungen auf spektroskopischem Wege als wahrscheinlichster Wert gefunden wurde.

Für $i = \frac{3}{2}$ gelangt man zu einem Termschema der untersten Terme des Natriums, das in Fig. 1 dargestellt ist. Der Term $^2S_{1/2}$ spaltet durch den Kernspin in die Terme $^2S_{1/2}^1$ und $^2S_{1/2}^2$ auf, aus dem Term $^2P_{1/2}$ entstehen zwei Terme $^2P_{1/2}^1$ und $^2P_{1/2}^2$ während der Term $^2P_{1/2}$ in vier Terme $^2P_{1/2}^{0,1,2,3}$ zerfällt²⁾.

In den bisherigen spektroskopischen Untersuchungen wurde bei der D_1 -Linie statt der erwarteten Vierfachlinie nur eine Doppel- linie gefunden, da die $^2P_{1/2}$ -Aufspaltung bei der relativ großen Linien- breite der gewöhnlich verwendeten Lichtquellen zu klein war, als

1) Vgl. Literaturverzeichnis sowie die Tabelle § 8.

2) Die Zahlen rechts oben am Termsymbol sind die Feinquantenzahlen f .

daß sie hätte getrennt werden können. Auch die D_2 -Linie erschien als Dublett, da die Auflösung des $P_{1/2}$ -Terms noch weniger möglich war.

2. Aus derartigen spektroskopischen Aufnahmen ist daher bestenfalls nur der *Intensitätsschwerpunkt* der Liniengruppe zu ermitteln, wobei die Schwingungsdifferenzen der (auch in Fig. 1 angegebenen) Schwerpunkte der D_1 - und D_2 -Linie (ΔD_1 und ΔD_2) verschieden ausfallen.

Aus diesen Werten ΔD_1 und ΔD_2 lassen sich die Aufspaltungen $(^2S_{1/2} - ^2S_{1/2}^1) = a$ und $(^2P_{1/2} - ^2P_{1/2}^1) = b$ ermitteln, wenn man folgende Voraussetzungen macht: 1. $i = \frac{3}{2}$, 2. die theoretischen Intensitätsgesetze haben für die betreffende Lichtquelle Gültigkeit, 3. die Intervallregel gilt, 4. die Aufspaltung des $^2P_{1/2}$ -Terms verhält sich zur Gesamtaufspaltung des $^2P_{1/2}$ -Terms wie 5:3, was aus theoretischen Überlegungen folgt.

Unter diesen Voraussetzungen ist

$$\Delta D_1 = a + \frac{b}{3} \quad \text{und} \quad \Delta D_2 = a - \frac{b}{3},$$

woraus $a = \frac{1}{2} (\Delta D_1 + \Delta D_2)$ und $b = \frac{3}{2} (\Delta D_1 - \Delta D_2)$ folgt.

Dieses Verfahren ist aber wegen der vielen Voraussetzungen nicht zuverlässig. Besonders die Voraussetzung 2 ist bei einer Lichtquelle mit starker Selbstabsorption nicht leicht zu erfüllen. Die genaue Festlegung der Intensitätsschwerpunkte setzt auch eine umständliche photometrische Analyse voraus.

3. Die Bedeutung der Kenntnis der Kernspinaufspaltung für die Ermittlung des magnetischen Kernmomentes läßt die direkte Bestimmung der Termnaufspaltung als erwünscht erscheinen. Bei der zu erwartenden Kleinheit der $^2P_{1/2}$ -Aufspaltung ($\Delta \nu \approx 0,006 \text{ cm}^{-1}$) muß eine Lichtquelle mit möglichst kleiner Linienbreite verwendet werden. Auch Lichtquellen bei der Temperatur der flüssigen Luft werden wegen immer noch zu großer Dopplerbreite nicht Verwendung finden können. Dagegen kann ein *Atomstrahl geringer Schichtdicke*, in Absorption oder Emission, zur Auflösung einer so geringen Aufspaltung dienlich sein.

4. Aus einer sich über zwei Jahre erstreckenden Entwicklungsarbeit ergab sich eine *Atomstrahlapparatur*, mit der von uns die Untersuchung der Hyperfeinstruktur des Natriums weiter als bisher erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die ausführliche Beschreibung der Apparatur ist einer anderen Veröffentlichung vorbehalten. Sie gleicht im Prinzip der von Minkowski und Bruck (1) beschriebenen, ist aber unabhängig von dieser entwickelt worden. Die Atomstrahlapparatur erlaubte, einen Na-Atomstrahl von etwa

2 mm Dicke durch Elektronenstoß so stark anzuregen, daß man mit einem Perot-Fabry-Etalon (bei 130 mm Plattenabstand) und einem Prismenapparat bei einem Öffnungsverhältnis 1:20 in dreistündiger Exposition gut belichtete Aufnahmen der Hyperfeinstrukturen erhielt. Selbstredend konnten auch Absorptionsaufnahmen mit der Apparatur gemacht werden. Eine drehbare Blendenscheibe gestattete die Dicke des Atomstrahls zu 9, 6, 3 und 2 mm zu wählen.

5. Der Spektralapparat war ein mit zwei Rutherfordprismen von $60 \times 60 \text{ mm}^2$ Öffnung ausgestatteter Universalspektrograph (Schmidt & Haensch, Berlin), dessen Kollimator- und Kameralinsen etwa 85 cm Brennweite besaßen. Unmittelbar hinter dem Kollimator war ein Perot-Fabry-Etalon eingebaut, dessen Plattendistanzen jeweils so gewählt wurden, daß eine optimale Trennung der Interferenzstreifensysteme erzielt wurde. Für die endgültigen Messungen dienten Distanzringe aus Invar von 36 mm, 120 mm und 130 mm Länge. Zur Ermöglichung langfristiger Aufnahmen befand sich das in der Institutswerkstatt hergestellte Interferometer in einem doppelwandigen, mit Planparallelplatten luftdicht verschlossenen Behälter, der von Wasser konstanter Temperatur umflossen wurde. Durch einen Thermostaten wurde die Temperatur auf etwa $0,02^\circ \text{C}$ während der ganzen Belichtungszeit konstant gehalten. Durch diese Anordnung wurden Temperatur- und Luftdruckschwankungen unschädlich gemacht.

6. Von dem Aussehen der erhaltenen Aufnahmen gibt die Fig. 2 eine Vorstellung. Fig. 2a ist die 13fach vergrößerte Wiedergabe einer Aufnahme mit einem 36 mm Etalon. Hier kommt nur die durch die $^2\text{S}_{1/2}$ -Aufspaltung erzielte Linientrennung zum Ausdruck. Fig. 2b ist eine ebenfalls 13fach vergrößerte Aufnahme mit einem 130 mm Etalon. Hier greifen die zusammengehörigen Ordnungen übereinander. Durch das hohe Auflösungsvermögen (über $5 \cdot 10^6$) des Interferenzapparates sind die in Fig. 2a einfach erscheinenden Interferenzen der D_1 -Linie deutlich in je zwei Komponenten zerlegt; die Komponenten der langwelligen Gruppe sind intensitätsgleich, die Komponenten der kurzwelligen dagegen zeigen ein Intensitätsverhältnis, wie es der Darstellung in Fig. 1 entspricht. Die schwache Komponente, die auf den Originalen deutlich hervortritt, ist in der Reproduktion nur schwach angedeutet. Intensitätsmessungen sind nicht vorgenommen worden, da der Hauptwert auf die exakte Bestimmung der Schwingungsdifferenzen gelegt wurde. Bei der D_2 -Linie ist eine Auflösung der Einzelkomponenten der beiden Gruppen nicht gelungen, was durch die Linienbreite und die kleineren Aufspaltungen durchaus zu erklären ist. Immerhin ist die

verschiedene Breite der Linien deutlich zu sehen; die langwellige Linie ist breiter als die kurzwellige, wie es auch nach der Fig. 1 zu erwarten ist. Auch der nach den Intensitätsformeln zu erwartende Intensitätsunterschied kommt klar zum Ausdruck.

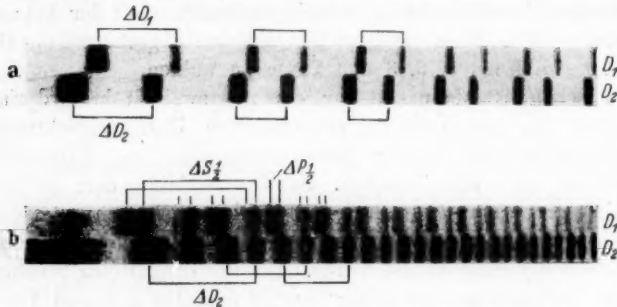


Fig. 2. Interferenzstreifen der D-Linien bei 36 mm (a) und 130 mm (b) Etalondistanz (13fach vergrößert)

7. Die quantitative Auswertung der Aufnahmen erfolgte durch Ausmessung mit einem großen Abbeschen Komparator der Firma Carl Zeiss, Jena. Es wurden jeweils die Durchmesser einer großen Zahl Interferenzringe auf einer Aufnahme gemessen, die aber im allgemeinen nur wenig voneinander abweichende Werte der $\Delta\nu$ ergaben. Die Bestimmung der Werte $\Delta\nu$ erfolgte nach der Beziehung¹⁾

$$\Delta\nu = \frac{1}{2e} \cdot \frac{D_m^2 - d_m^2}{D_{m-1}^2 - D_m^2}$$

wo e die Etalondistanz, D_m und d_m die zur gleichen Ordnungszahl m gehörigen Durchmesser der gemessenen Linienkomponenten, D_{m-1} und D_m zwei aufeinander folgende Durchmesser der gleichen Komponente bedeuten.

Die Konstanz der ΔD^2 im Zähler und Nenner bei verschiedenen Interferenzringen ist ein gutes Maß für die Beurteilung der Güte der Resultate.

8. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten, in der auch die Resultate der anderen Beobachter angegeben sind. Die Messungen von Schüler (2), der die Hyperfeinstruktur der D-Linien als erster feststellte, sind nicht mit aufgenommen, da in seiner Arbeit ausdrücklich nur die ungefähren Werte der ΔD_1 und ΔD_2 angegeben sind.

Daß den aus den Schwerpunktmessungen errechneten Term-aufspaltungen nicht die Genauigkeit der direkten Messung inne-

1) Vgl. z. B. Handb. d. Astrophysik I, 1. S. 264. 1937.

Tabelle

Beobachter	Schwerpunktsmessungen		Aufspaltungen			Kernmagnetonen
	$\Delta D_1 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta D_2 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta S_{1/2}^{1,2} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta P_{1/2}^{1,2} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta P_{3/2}^{0-3} \text{ cm}^{-1}$	
Granath u. Atta (3)	0,0612	0,0555	daraus berechnet: 0,0583	0,0083	0,0050	2,02 aus $\Delta S_{1/2}$ 2,8 aus $\Delta P_{1/2}$
Jackson u. Kuhn (5)	0,061	0,0565	daraus berechnet: 0,059	0,007	0,004	2,05 aus $\Delta S_{1/2}$
Ellet u. Heydenburg (4)	Aus der Polarisation der Resonanzstrahlung im Magnetfeld berechnet			0,0067 bis 0,0075	0,0040 bis 0,0045	2,25 bis 2,6 aus $\Delta P_{1/2}$
Fox u. Rabi (6)	—	—	0,0596 $\pm 0,0006$	—	—	2,08 aus $\Delta S_{1/2}$
Meißner u. Luft	0,0607 $\pm 0,0002$	0,0572 $\pm 0,0002$	daraus berechnet: 0,0590	0,0053	0,0032	—
	direkte Abstandsmessung		0,0594 $\pm 0,0003$	0,0058 $\pm 0,0003$	0,0035	2,08 aus $\Delta S_{1/2}$ 1,96 aus $\Delta P_{1/2}$

wohnen kann, wurde schon in § 2 auseinandergesetzt. Am nächsten kommen unsere Werte denen von Jackson und Kuhn, die ebenfalls mit einem Atomstrahl (in Absorption) gearbeitet haben. Beachtenswert ist aber die ausgezeichnete Übereinstimmung des von Fox und Rabi (6) aus magnetischen Ablenkungsversuchen an Atomstrahlen gewonnenen Wertes für die Aufspaltung des S-Terms mit dem von uns gefundenen Werte.

Das Kernmoment wurde mit den von Fermi und Segré (7) sowie Goudsmit (8) angegebenen halbempirischen Näherungsformeln berechnet.

Aus der S-Aufspaltung ergibt sich das magnetische Moment mit der Beziehung

$$\mu = \Delta \nu_s \frac{i \cdot n_{\text{eff}}^3}{31 \cdot Z_i} \cdot 1838 \text{ Kernmagnetonen},$$

wobei für $n_{\text{eff.}} = 1,63$ und für $Z_i = 11$ zu setzen ist.

Für die P-Aufspaltung gilt

$$\mu = \frac{\Delta \nu_P}{2} \cdot \frac{i \cdot j(j+1)(2l+1) \cdot Z_i}{2l(l+1) \cdot \delta} \cdot 1838 \text{ Kernmagnetonen}$$

$\delta = 17,2 \text{ cm}^{-1}$ ist die Dublettaufspaltung.

Eine Unsicherheit besteht in der Wahl von Z_i . Der in der Tabelle angegebene Wert $\mu = 1,96$ ist mit $Z_i = 7,48$ berechnet. Dieser Wert ergibt sich bei Verwendung der Landéschen Formel für die Dublettaufspaltung. Strengere quantenmechanische Rechnung unter Verwendung von Fockeigenfunktionen führt, wie Shoupp, Bartlett und Dunn (9) gezeigt haben, zu einem $Z_i = 8,54$ und damit zu einem $\mu = 2,21$.

Die Übereinstimmung der aus beiden Termaufspaltungen errechneten Werte für das Kernmoment ist bei der bestehenden Unsicherheit der Näherungsformeln überraschend gut.

Zusammenfassung

Unter Verwendung eines durch Elektronenstoß angeregten Natriumatomstrahls als Lichtquelle wurde die Hyperfeinstruktur der *D*-Linien mit einem Perot-Fabry-Interferometer untersucht. Die bedeutende Schärfe der Linien läßt die Verwendung großer Etalondistanzen zu. An der D_1 -Linie, die schon bei kleinen Gangunterschieden durch die Kernspinaufspaltung des $^2S_{1/2}$ -Terms als Doppelinie erscheint, gelang bei großen Etalondistanzen (12 und 13 cm) die weitere Auflösung dieser Linien in je zwei Komponenten, die durch die Aufspaltung des $^2P_{1/2}$ -Terms zu erwarten sind. Die bisher nur aus Schwerpunktsbetrachtungen der Intensitätsverteilung in den aufgelösten Liniengebilden spektroskopisch indirekt ermittelten Aufspaltungen der $^2S_{1/2}$ und $^2P_{1/2}$ -Terme sind somit direkt zu messen. Es ergibt sich für den $^2S_{1/2}$ -Term $\Delta\nu = 0,0594 \text{ cm}^{-1}$, für den $^2P_{1/2}$ -Term $\Delta\nu = 0,0058 \text{ cm}^{-1}$, der maximale Fehler ist $\pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}$.

Die der $^2P_{1/2}$ -Aufspaltung entsprechende Wellenlängendifferenz beträgt demnach $0,0020 \text{ \AA}$. Eine Auflösung derartig feiner Strukturen auf direktem spektroskopischem Wege ist wohl erstmalig in dieser Arbeit gelungen.

Aus der *S*- und *P*-Aufspaltung errechnet sich die Zahl der Kernmagnetonen zu 2,08 bzw. 1,96.

Der bei der Arbeit verwendete Spektrograph ist eine Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literaturverzeichnis

- 1) R. Minkowski u. H. Bruck, Zschr. f. Phys. **95**, S. 274. 1935.
- 2) H. Schöler, Naturw. **16**, S. 612, 1928.
- 3) L. P. Granath u. C. M. van Atta, Phys. Rev. **44**, S. 935. 1933.
- 4) A. Ellet u. N. P. Heydenburg, Phys. Rev. **46**, S. 583. 1934.
- 5) L. A. Jackson u. H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. A. **145**, S. 335. 1935.
- 6) M. Fox u. J. J. Rabi, Phys. Rev. **48**, S. 746. 1925.
- 7) E. Fermi u. E. Segré, Zschr. f. Phys. **82**, S. 729. 1933.
- 8) S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, S. 636. 1933.
- 9) W. E. Shoupp, J. H. Bartlett u. G. G. Dunn, Phys. Rev. **47**, S. 705. 1935.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 6. Februar 1937)